



JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

HERAUSGEGEBEN

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN,

ORD. PROF. D. TECHN. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU LEIPZIG

UND

GUSTAV WERTHER,

ORD. PROF. D. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU KÖNIGSBERG.

JAHRGANG 1861.

ERSTER BAND.

LEIPZIG 1860.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

HERAUSGEGEBEN

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN,

ORD. PROF. D. TECHN. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU LEIPZIG

UND

GUSTAV WERTHER,

ORD. PROF. D. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU KÖNIGSBERG.

ZWEI UND ACHTZIGSTER BAND.

LEIPZIG 1861.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

Inhalt

des zwei und achtzigsten Bandes

des Journals für praktische Chemie.

Erstes Heft.

Seite

I. Ergebnisse einiger die elektrischen Organe von Torpedo und das Schwanzorgan von Raja betreffender chemischer Untersuchungen. Von Max Schultze 1

II. Ueber die süsse Milchgährung und die Bestimmung des Fettgehaltes der Milch ohne Eindampfung derselben. Von Alexander Müller 13

III. Untersuchungen über die chemische Zusammensetzung der Getreidearten bei verschiedenem Hektolitergewicht. Von Alexander Müller 17

Nachtrag. Ueber die Bestimmung des specifischen Gewichtes der Getreidekörner 23

IV. Zur Kenntniss der sächsischen Getreidearten. Von Alexander Müller 31

V. Ueber die Bestimmung der freien Kohlensäure im Trinkwasser. Von Prof. Dr. Pettenkofer 32

Seite

VI. Ueber den Respirations- und Perspirationsapparat im physiologischen Institute zu München. Von Prof. Dr. Pettenkofer 40

VII. Eigenthümliche Reaction der Untersalpetersäure gegenüber dem Kupferoxydul. Von E. Lenssen . . . 50

VIII. Chemische Notizen. Von Alexander Müller
1) Darstellung von Barythydrat mittelst Zinkoxyd . 52
2) Umsetzung der Alkalisulfate mit Erdcarbonaten . 53
3) Benutzung des Barythydrats bei Pflanzenaschenanalysen 54
4) Bestimmung der Alkalien in Ackererden . . . 55
5) Bestimmung der Phosphorsäure in thonerdehaltigen Lösungen von Ackererden und Aschen . . . —

IX. Kleine chemische Notizen. Von J. G. Gentele.
1) Darstellung von Natronalaunen 56
2) Eigenthümliches Verhalten des Chlors . . . 57
3) Krystallisirtes mangansaures Natron . . . 58
4) Phosphorsaures Kobaltoxydul-Zinkoxyd . . . —

X. Notizen.
1) Verarbeitung von Zinn und Antimon haltigem Gold 60
2) Die kohlensauren Salze der Thonerde, des Eisenoxyds und Chromoxyds 61
3) Die Kohlenwasserstoffe des Steinöls . . . —
4) Ueber die Chelidoninsäure 63

Zweites Heft.

XI. Ueber die gegenseitigen Beziehungen der Atomgewichte 65

XII. Ueber einige Salze der Selensäure. 97

XIII. Die Arsenikesser in Steiermark. Beobachtungen zusammengestellt von Dr. Eduard Schäfer, k. k. Professor an der medic.-chirurg. Lehranstalt zu Gratz . . 101

XIV. Ueber die mehratomigen Basen der Stickstoff-, Phosphor- und Arsen-Reihe. Von A. W. Hofmann . . . 110

XV. Ueber die Oxydationsprodukte des Dulcins durch Salpetersäure. I. Theil. Bildung künstlicher Traubensäure. Von H. Carlet 117

XVI. Beitrag zur Geschichte der Stärke, der Holzfaser, des Gummi, Dulcin und Mannit. Von A. Béchamp . 120

Seite

XVII. Notizen.

1) Schwefelwasserstoff-Apparat zum Gebrauche bei chemischen Analysen. Von Dr. J. J. Pohl . 124

2) Neue Bereitungsmethode der gechlorten Derivate der Benzolreihe. Cyanxylenyl 127

Drittes & viertes Heft.

XVIII. Ueber einige neue Cerverbindungen. Von Dr. L. Th. Lange aus Magdeburg 129

XIX. Chemische Notizen. Von Dr. J. J. Pohl.

I. Bemerkungen über die Darstellung des Caramels und des Assamar 148

II. Chemische Analyse eines dem Anlaufen unterworfenen Flintglases . , ... 151

III. Beiträge zur Kenntniss der Löslichkeitsverhältnisse chemischer Verbindungen 152

IV. Bemerkungen über das kohlensaure Kali . . 156

V. Zur Kenntniss der Dosirung des sogenannten weissen Schiesspulvers 160

XX. Beiträge zur Kenntniss des Kreatinins. Von Dr. M. Loebe 170

XXI. Ueber das ätherische Oel von *Ledum palustre*. Von Dr. A. Froehde 181

XXII. Constitution des Cajeputöls 189

XXIII. Ueber das Daphnin 196

XXIV. Ueber die Basicität der Salicylsäure. Salylsäure. Kresotinsäure. Thymotinsäure 200

XXV. Ueber naphtylschweflige Säure 211

XXVI. Ueber die Natur der Ketone. Von August Freund aus Kenty in Galizien 214

XXVII. Fortsetzung der Beiträge zur nähern Kenntniss des Sauerstoffes. Von Prof. C. F. Schönbein in Basel . 231

Seite

XXVIII. Verbindungen von Aluminium mit Metallen . . . 237

XXIX. Ueber die Legirungen des Kupfers und Zinks . . 239

XXX. Ueber die Beimengungen des käuflichen Zinks und den in Säuren unlöslichen Rückstand desselben . . 242

XXXI. Notizen

1) Chinasäure im Kraut der Heidelbeeren . . 246

2) Gebromtes Aethylen (Bromvinyl) 247

3) Ueber wasserfreies vierfach-oxalsaures Eisenoxydul —

4) Amylamin und Schwefelkohlenstoff . . . 248

5) Zur Bildung des Jodmethylens 249

6) Krystallisirte Verbindung von Zinn und Eisen . 250

7) Analyse des Hydromagnesits 251

8) Einwirkung des Phosphorsuperchlorids auf Weinsäure . . . , ... —

9) Darstellung des Chlorkohlenstoffs C_2Cl_4 . . 252

10) Ueber Blutlaugensalzfabrikation 253

11) Schwefelkohlenstoff im Leuchtgas der Steinkohlen 254

12) Titrirermittelung des Jods und Broms . . . 255

Fünftes Heft.

XXXII. Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium des Geh. Hofrathes Prof. Dr. R. Fresenius zu Wiesbaden.

I. Ueber den Einfluss von freiem Ammon und von Ammonsalzen auf die Fällung des Nickels, Kobalts, Zinks, Mangans, Eisens und des Urans durch Schwefelammonium . . . 257

II. Analyse eines altrömischen Metallspiegels. Von August Souchay 275

Seite

XXXIII. Mittheilungen aus dem Universitäts-Laboratorium in Königsberg.

III. Beiträge zur Kenntniss der Ceroxydulverbindungen. Von Czudnowicz 277

IV. Ueber Reinsch's Arsenikprobe . . . 286

XXXIV. Die acidipathischen Oxydationsagentien. Von E. Lenssen 293

XXXV. Ueber Bibrombernsteinsäure und künstliche Weinsäure 313

XXXVI. Gebromte Bernsteinsäuren und deren Umwandlung in Aepfelsäure und Weinsäure 315

XXXVII. Notizen.

1. Hygroskopie des Bleioxydes 317

2. Die Binitrotoluylsäure 317

3. Einwirkung der salpetrigen Säure auf Nitrophenilendiamin 318

4. Analyse von Meteoreisen 319

Sechstes Heft.

XXXVIII. Ueber das Retèn. Von J. Fritzsche . . 321

XXXIX. Titrirmethode zur quantitativen Bestimmung der Gerbsäuren. Von Dr. Robert Handtke . . 343

XL. Ueber die heteromorphen Zustände der kohlensauren Kalkerde. Von G. Rose 351

XLI. Ueber die unterniobsauren Salze. Von H. Rose . 365

XLII. Ueber monoklinoëdrisches Magnesiahydrat oder Texalith. Von R. Hermann 368

XLIII. Ueber die Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs . 370

XLIV. Bemerkungen zu der Abhandlung des Hrn. Dr. Knop „über die bei Vegetationsversuchen bisher befolgten Untersuchungsmethoden“ (d. Journ. LXXXI, 321). Von Dr. Julius Sachs 373

Nachschrift von A. Stoeckhardt . . . 380

Seite

XLV. Notizen.

1. Ueber einen Apparat zum Auswaschen der Niederschläge auf dem Filter. Von Dr. Ferdinand Bothe 381
2. Farblose Jodstärke 382
3. Zinnchlorid als Lösungsmittel 383
4. Zur Geschichte des Isatins 338
5. Reactionen auf Cholesterin 348

Siebentes Heft.

XLVI. Untersuchungen über Didym, Lanthan, Cerit und Lanthanocerit. Von R. Hermann 385

XLVII. Zur Geschichte der Wolframchloride. Von C. W. Blomstrand 408

XLVIII. Ueber die Bromverbindungen des Molybdäns. Von C. W. Blomstrand 433

XLIX. Die Oxydationsproducte der Fette und fetten Säuren 440

L. Ueber Azobenzol und Benzidin 444

LI. Ueber das Benzil. Von N. Zinin 446

LII. Chemisch-technische Beobachtungen. Von Johann Carl Leuchs in Nürnberg.

Aetherbildung durch Gährung 453
Einfluss des Harzes auf die Weingährung . . 453
Einfluss des Fibrins (Faserstoffs) auf die Weingährung 454
Einfluss des Hopfens auf die Weingährung . . 455
Einfluss der Gerbsäure auf die Weingährung . 455
Zerstörung des Bitterstoffs der isländischen Flechte 456
Farbstoff der Rosskastanienblätter 456

Seite
Einfluss des Klebers auf die Weingährung . . 456
Einfluss des Schwefels auf die Gährung . . 457
Einfluss der Kieselerde auf die Gährung . . 458
Einfluss der phosphorsauren Kalkerde auf die Weingährung 458
Einfluss der Talkerde auf die Weingährung . 459
Einfluss der Thonerde auf die Weingährung . 459
Weingährung 460
LIII. Notizen.
1. Anilinroth 461
2. Neues Reagens für Anilin 462
3. Neues Opiumalkaloid 462
4. Kavahin 463
5. Caesium 463
6. Analytische Trennungsmethoden 463
7. Ueber die Säuren des Benzoëharzes . . . 464

Achtes Heft.

LIV. Zur Geschichte der Brunnenwässer grosser Städte. Von Alexander Müller 465
LV. Ueber die Trinkwässer von Amsterdam. Von E. H. v. Baumhauer und F. H. van Moorsel . . . 475
LVI. Ueber Dauglish's Methode der Brodbereitung. Von Dr. phil. A. Oppenheim 488
LVII. Bemerkungen zu Bessemer's Stahlbereitung. Von Prof. Alexander Müller 496

Seite

LVIII. Ueber das Verhalten der aus Kieselerde bestehenden Mineralien gegen Kalilauge. Von Rammelsberg . 504

LIX. Notizen.

1. Ueber einige Selenverbindungen 508
2. Bestimmung des Silbers 510
3. Ueber den Pektolith 511
4. Vorkommen von Titaneisen 512
5. Gehalt verschiedener Kohlen an Chlor . . . 513
6. Oxalsaures Quecksilber explodirt 513
7. Flüchtige Basen der Fäulniss 514
8. Ueber das Kreosot 514
9. Der Glossecolit Shepard's 515
10. Fournetit 515
11. Prüfung des Leuchtgases auf Schwefelkohlenstoff 515
12. Darstellung von reinem Aetzkali 516

I.

Ergebnisse einiger die elektrischen Organe von Torpedo und das Schwanzorgan von Raja betreffender chemischer Untersuchungen.

Von

Max Schultze.

(Aus d. 5. Bd. der Abhandl. der naturf. Gesellsch. in Halle. Vom Verf. mitgetheilt.)

Die elektrischen Organe lebender Zitterrochen reagiren deutlich sauer. Trocknes blaues Lakmuspapier, auf eine frische Schnittfläche der Organe gedrückt, färbt sich ausnahmslos roth. Die Farbenveränderung tritt auch beim Auflegen ausgeschnittener Stückchen ein und zeigt sich ebenfalls bei Organen bereits abgestorbener Fische, denen durch Reizung des elektrischen Lappens des Hirns kein elektrischer Schlag mehr entlockt werden kann. Drückt man Stücke des sehr saftigen Organes zwischen den Fingern oder in einem Leinwandsäckchen aus, so giebt die abtropfende Flüssigkeit dieselbe Reaction. Diese Flüssigkeit in einem Uhrgläschen gesammelt gerinnt wenigstens innerhalb der ersten Stunden nicht. Auch zeigten die elektrischen Organe unverletzter Fische zu einer Zeit, wo die Muskeln in Todtenstarre lagen, so viel ich beobachten konnte, keine Veränderung im Vergleich mit den Organen lebender Thiere.

Wäscht man klein geschnittene frische elektrische Organe mit destillirtem Wasser aus, so erhält man eine fast

[redacted]

farblose, von wenig beigemischtem Blute kaum röthlich gefärbte, trübe, stark schäumende, dickliche, doch nicht fadenziehende Flüssigkeit von deutlich saurer Reaction. Dieselbe trübt sich beim Kochen ein wenig mehr und filtrirt sich sehr schwer ihrer annähernd schleimigen Beschaffenheit wegen. Essigsäure zu dem frischen kalten Extract gesetzt bringt einen sehr starken, im Ueberschuss der Säure nicht löslichen Niederschlag hervor. Derselbe hat beim ersten Entstehen zum Theil etwas Fadiges, sammelt sich dann aber zu einer kleinflockigen, nach und nach stark zusammensinkenden Masse an, über welcher die Flüssigkeit vollkommen klar stehen bleibt. Er löst sich leicht in dünner, *nicht* in concentrirter Kalilauge und wird aus der Lösung durch Essigsäure von Neuem ausgeschieden. In Salzsäure gelöst wird er durch Kaliumeisencyanür nicht gefällt. Der Niederschlag deutet sonach auf einen sehr ansehnlichen Gehalt der elektrischen Organe an Schleim, wie solcher in den grossen Mengen gallertigen Bindegewebes (Schleimgewebes) zu vermuthen war. Die gesäuerte, von dem Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit trübt sich beim Kochen oder bei Zusatz von Kaliumeisencyanür nur wenig, enthält also nur *Spuren von Eiweiss*, dagegen bringt Gerbsäure noch einen ansehnlichen in der Wärme sich zusammenballenden Niederschlag hervor. Setzt man Gerbsäure zu dem frischen Extract, so fällt dieselbe ausser dem eben bezeichneten nicht näher zu bestimmenden Körper gleichzeitig allen Schleim aus, und dürfte diese Substanz die passendste sein, schnell die leicht zersetzbaren organischen Stoffe aus dem Extract zu entfernen. Die von dem durch Gerbsäure entstandenen Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit, im Wasserbade stark eingeengt, hält sich Wochen und Monate ohne zu faulen oder ihren Geruch zu verändern. Ich bereitete mir eine solche aus dem wässrigen Extract der elektrischen Organe von 5 mittelgrossen Zitterrochen. Die Organe wurden sorgfältig von der Haut und etwa anhängenden muskulösen Elementen gereinigt, mit destillirtem Wasser abgewaschen, dann mit der Scheere möglichst klein geschnitten und in einzelnen Portionen unter wiederholtem Auspressen in

einem Leinwandbeutel möglichst vollständig mit Wasser ausgezogen. Nach dem Fällen mit Essigsäure und dann mit Gerbsäure wurde die ansehnliche Quantität wässriger Flüssigkeit im Wasserbade bis zu dem Volum von etwa 2 Unzen Wasser eingedampft, heiss filtrirt und in einem wohlverschlossenen Glase aufbewahrt bis zur weiteren Untersuchung, welche ich nach Verlauf einiger Wochen im Laboratorium des Herrn Prof. Heintz, der mich mit Rath und That freundlichst unterstützte, vornahm.

Die bräunliche Flüssigkeit, welche den eigenthümlichen fischigen Geruch, den sie schon beim Abdampfen zeigte, unverändert behalten hatte, war getrübt durch einen nicht sehr bedeutenden, theils feinkörnig amorphen, theils krystallinischen Niederschlag, der abfiltrirt wurde und sich als fast ausschliesslich aus *phosphorsaurem Kalk* bestehend herausstellte. Magnesia wurde nicht aufgefunden, ebensowenig Harnsäure und Hypoxanthin. Um aus dem Filtrate die in demselben enthaltene überschüssige Gerbsäure zu entfernen wurde mit neutralem essigsauren Bleioxyd gefällt und das überschüssige Blei durch Schwefelwasserstoff gefällt. Die jetzt ganz farblos gewordene Flüssigkeit, zur Syrupconsistenz im Wasserbade eingedampft, setzte eine ansehnliche Menge farbloser oktaëdrischer Krystalle ab, die durch Behandeln des Syrups mit heissem Alkohol abgeschieden wurden und sich als Kochsalzkrystalle erwiesen. Mit ihnen blieb jedoch auch ein Theil des Syrups ungelöst zurück. Um denselben löslich zu machen, vorzugsweise aber um in demselben oder zwischen den oktaëdrischen Krystallen etwa enthaltenes Kreatin in Kreatinin umzuwandeln, wurde der ganze Rückstand mit wenig concentrirter Salzsäure übergossen und im Wasserbade so lange behandelt, bis alle Salzsäure wieder verjagt war. Auf Zusatz von Alkohol blieben die Krystalle ganz rein zurück, der vorher in Alkohol unlösliche Syrup war löslich geworden. Die Krystalle zeigen sich als fast *reines Kochsalz*, sie werden beim Glühen kaum geschwärzt. Von *Kali* ist *keine Spur* vorhanden, *Schwefelsäure* nur in *äusserst geringer Menge*.

Die von dem Kochsalz abfiltrirte alkoholische Lösung des mit Salzsäure behandelten Syrups hat nach 24stündigem Sieden eine geringe Menge von Krystallen abgesetzt, die am Boden und den Wänden des Gefässes dünn gesäet ansitzen. Es sind in Wasser lösliche, rhombische, ziemlich dicke Täfelchen, wahrscheinlich *Taurin*. Um sie wo möglich in grösserer Menge zu erhalten wurde im Wasserbade eingedampft, doch setzten sich nach längerem Stehen nur Kochsalzkrystalle in Würfelform ab, und musste auf eine nähere Untersuchung erst erwähnter Krystalle der geringen Menge derselben wegen verzichtet werden. Zusatz von alkoholischer Chlorzinklösung zu der übrigen wieder etwas verdünnten Flüssigkeit giebt eine starke milchige Trübung (im Ueberschusse von Chlorzink löslich!), aus der sich allmählich ein Syrup absetzt, der sich wieder später zum Theil in Drusen spiessiger Krystalle verwandelt. Nach 14tägigem Stehen untersucht, finden sich dieselben alle in Wasser leicht löslich — können also *kein Chlorzinkkreatinin* sein. Wir kommen auf die eigenthümliche Substanz später zurück.

Der alkoholische Auszug des eingedampften Wasserextractes wurde für sich von Neuem eingedampft. Hatte schon die oktaëdrische Form der früher gewonnenen Kochsalzkrystalle auf einen möglichen Gehalt von *Harnstoff* hingewiesen, so erhöhte sich die Wahrscheinlichkeit von dessen Anwesenheit, als die Flüssigkeit zur Krystallisation eingedampft worden war. Eine Probe mit Salpetersäure und eine andere mit Oxalsäure erhoben denn auch zur Gewissheit, dass eine *sehr ansehnliche Menge Harnstoffs* in der Lösung enthalten war. Um denselben abzuscheiden wurde mit concentrirter Oxalsäurelösung versetzt, erhitzt, der nach längerem Stehen auskrystallisirte oxalsaure Harnstoff gesammelt, die Mutterlauge noch einmal zur Krystallisation gebracht und so die ganze Menge des Harnstoffs erhalten. Die Krystalle sind nach Behandlung der Lösung mit Thierkohle und Umkrystallisiren vollkommen farblos, doch mit anderen Krystallen gemischt, die als oxalsaures Ammoniak erkannt wurden. Durch Zersetzung mit frisch bereitetem kohlensauren Kalk und etwas

Kalkmilch konnte der Harnstoff rein erhalten werden in einer Quantität von etwa 1½ Grm.

Die Flüssigkeit, aus welcher der oxalsaure Harnstoff erhalten wurde, wird nach Abscheidung der überschüssigen Oxalsäure zur Syrupconsistenz eingedampft. Krystalle scheiden sich auch nach längerem Stehen nicht ab. Beim Uebergiessen des Syrups mit heissem Alkohol bleibt ein Theil desselben ungelöst zurück. Um aus diesem letzteren etwa krystallisirbare Substanzen noch abzuscheiden, wurde derselbe in wenig Wasser gelöst und Alkohol zugesetzt bis zu beginnender Trübung. Nach längerem Stehen hatte sich ein bräunlicher Syrup aber Nichts von Krystallen abgeschieden. Auf eine weitere Untersuchung wurde bei der geringen Menge desselben verzichtet.

Die alkoholische Lösung, in welcher bei vorläufiger Prüfung Kreatinin und ein anderer durch Chlorzink fällbarer aber im Ueberschuss desselben wie in Wasser leicht löslicher Körper gefunden worden, wurde mit sehr wenig Chlorzinklösung bis zu beginnender milchiger Trübung versetzt. Nach einigen Stunden hatten sich krystallinische Kugeln abgesetzt, welche schwer löslich in Wasser durch Abwaschen gereinigt und gesammelt wurden. Sie erwiesen sich bei genauer Untersuchung als Chlorzink-Kreatinin, aus welchem Kreatinin durch Digestion mit Bleioxydhydrat rein erhalten werden konnte. Neues Zusetzen von Chlorzink zu der Mutterlauge bringt wieder eine starke Trübung hervor, die sich aber nicht in Krystallen, sondern als Syrup absetzt, der in Wasser leicht löslich ist, beim Eindampfen aus der wässrigen Lösung noch einige schwer lösliche Krystallkugeln von Chlorzink-Kreatinin absetzt, und endlich unter stetem Umrühren des steifen Syrups zu einer kleinkrystallinischen Masse gesteht, welche bei Zusatz weniger Tropfen Wassers mit Hinterlassung noch einiger Chlorzink-Kreatininkugeln sich wieder auflöst. Abdampfen über Schwefelsäure hat denselben Erfolg, doch wird die Krystallmasse nicht hart, sondern bleibt, wie durch ein syrupiges Bindemittel zusammengehalten, breiig. Die in Wasser leicht löslichen kleinen Krystalle erinnern sehr an die Formen des milchsauren Zinkoxyds.

In der von dem Syrup abgegossenen alkoholischen Lösung bringt Zusatz von absolutem Alkohol eine starke Trübung hervor, die sich nach Verlauf von 24 Stunden in Form farbloser Krystalldrusen abgesetzt hat. Die Krystalle sind in Wasser leicht löslich und von derselben Form wie die beim Eindampfen des Syrups erhaltenen. Neuer Zusatz von Alkohol nach vorgängigem Einengen der Lösung im Wasserbade bringt auch neue Niederschläge hervor, theils syrupig, theils krystallinisch, die alle nach dem Abspülen mit Alkohol gesammelt werden und sich in Wasser leicht löslich zeigen. Bei wiederholtem Umkrystallisiren und neuen Fällungen aus der wässrigen Lösung mittelst Alkohol werden noch einige Krystalle von Chlorzink-Kreatinin erhalten und gelingt es auch einigermaassen den Syrup von den anderen in Wasser leicht löslichen Krystallen zu trennen. Beide Substanzen enthalten Chlor und Zinkoxyd neben einer organischen Substanz.

Die Krystalle, welche, wie angeführt, an die des milchsauren Zinkoxyds erinnern, werden in wässriger Lösung mit Bleioxydhydrat digerirt. Da die zurückbleibende organische Substanz zwar kein Zink mehr, aber viel Kalk und Chlor enthält, so wird zunächst der Kalk mit Oxalsäure ausgefällt, Ammoniak bis zur alkalischen Reaction zugesetzt und nach neuem Ansäuern mittelst Oxalsäure und Filtriren nochmals mit Bleioxydhydrat digerirt und im Wasserbade zur Trockne eingedampft. So gelingt es, den Kalk und das Chlor abzuscheiden, worauf denn nach dem Ausziehen mit Wasser und Eindampfen in dem zurückbleibenden Syrup Krystallisation nicht mehr eintritt. Der in wenig Wasser gelöste Syrup wird durch Zusatz von viel absolutem Alkohol nicht getrübt. Es setzen sich auch nach 24stündigem Stehen keine Krystalle ab. Dagegen zeigt sich jetzt ein ansehnlicher Gehalt an Bleioxyd, welches mit Schwefelwasserstoff abgeschieden wird. Die übrigbleibende organische Substanz stellt, zur Trockne verdampft, einen stark sauer reagirenden Syrup dar. Aus demselben nimmt Aether wiederholt in kleinen Portionen zugesetzt eine Säure auf, die nach dem Verdunsten des ersteren als eine farblose syrupige Flüssigkeit zurückbleibt

(Milchsäure?). Nach der Verbindung derselben mit Kalk wird im Wasserbade, dann über Schwefelsäure langsam eingedampft, um das Kalksalz zur Krystallisation zu bringen, was jedoch auch bei wiederholten Versuchen nicht gelingt; es bleibt eine steifsyrupige Masse zurück ohne Spur von Krystallen. Da die Menge derselben zu gering war, um noch andere Salze mit Vortheil darstellen zu können, musste die sonst wohl gerechtfertigte Annahme, dass wir es mit *Milchsäure* zu thun hatten, *unentschieden* bleiben.

Der Syrup ferner, welcher zusammen mit den dem milchsauren Zinkoxyd ähnlichen Krystallen nach dem Zusatz von Chlorzink und absolutem Alkohol aus der Mutterlauge des Harnstoffs erhalten worden, und neben einer organischen Substanz Zink, Chlor und Kalk enthält, wurde wie früher die Lösung der Krystalle durch Digestion mit Bleioxydhydrat, dann durch Zusatz von Oxalsäure und nochmalige Behandlung mit Bleioxydhydrat, endlich durch Ausscheiden einer geringen Menge gelösten Bleioxydes vermittelst Schwefelwasserstoff von den anorganischen Substanzen gereinigt. Nach dem Eindampfen der wässrigen Lösung wird eine fast farblose krystallinische, an der Luft zerfliessende Masse erhalten, welche beim Verbrennen nur noch Spuren von Asche hinterlässt. Die Krystalle sind langspiessig, denen des Harnstoffs nicht unähnlich, die Proben mit Salpetersäure und Oxalsäure ergeben aber die vollständige Abwesenheit dieses Körpers. Sie zeigen sich in absolutem Alkohol wenn auch viel schwerer als in Wasser löslich, und werden durch Zusatz von viel Aether aus der alkoholischen Lösung als Syrup abgeschieden, treten aber durch Abdampfen der wässrigen Lösung des letzteren von Neuem in der ursprünglichen Form und den angeführten Eigenschaften wieder auf. Die wässrige Lösung derselben reagirt neutral. Basisches und neutrales essigsaures Bleioxyd geben in derselben keine Niederschläge.

So viel über diesen anscheinend neuen Körper, der in zu geringer Menge zu Gebote stand, als dass eine genauere Untersuchung desselben möglich gewesen wäre.

So spärlich im Allgemeinen auch vorstehende Andeutungen über die in dem Wasserextract der elektrischen Organe von *Torpedo* enthaltenen Substanzen sind, so habe ich doch nicht angestanden dieselben mitzutheilen, da sie den Nachweis einiger schon in anderen thierischen Geweben aufgefundener interessanter Körper enthalten, und in Betreff der noch zweifelhaften Substanzen anregend und leitend für künftige Forscher sein möchten. Was speciell den *Harnstoff* betrifft, dessen Vorkommen allein schon, namentlich aber in Ansehung der grossen Menge, in der er aufgefunden worden, ein auffallender zu nennen ist, so haben wir hier vor allen Dingen daran zu erinnern, dass vor Kurzem Frerichs und Städeler denselben in dem Spiritusextract verschiedener Organe von *Haifischen* und *Rochen* nachgewiesen haben*). Der Harnstoff scheint nach diesem ein ganz wesentlicher Bestandtheil des Blutes und des Parenchymsaftes wahrscheinlich aller Organe der Plagiostomen zu sein, ein gewiss höchst beachtenswerthes und sonderbares Factum, da bei keinem anderen Thiere auch nicht bei anderen Seefischen bisher etwas Aehnliches beobachtet worden.

Durch den Nachweis bedeutender Mengen von Harnstoff im Körper der Haifische und nicht elektrischen Rochen wird es natürlich mehr als zweifelhaft, ob dieser Körper in den elektrischen Organen in irgend eine Beziehung zu ihrer specifischen Function und dem ihnen eigenthümlichen Stoffwechsel zu bringen sei. Es könnte an eine solche Beziehung nur in dem Falle gedacht werden, wenn in den elektrischen Organen auch der *Malaptèrurus* und *Gymnotus* Harnstoff in erheblicher Menge gefunden würde. Untersuchungen nach dieser Richtung sind bisher nicht angestellt worden. Der eigenthümlich ammoniakalische Geruch, den Rochen und Haie bald nach dem Tode verbreiten, und der sicher von der schnellen Zersetzung des Harnstoffes herrührt, fehlt, wie du Bois Reymond und ich beobachteten, an den Organen des Zitterwelses, in denen eine schnelle Entmischung nach dem Tode wenig-

*) Dies. Journ. LXXIII, 48.

stens bei kühler Temperatur überhaupt nicht vorkommt, da nach du Bois Reymond's Mittheilungen eine eigenthümliche secundär-elektromotorische Thätigkeit noch viele Tage nach dem Tode der Thiere in denselben hervorzurufen ist*).

Es wird die Frage aufzuwerfen sein, in welche Beziehung der Harnstoff bei den Plagiostomen zu den *Kreatin* namentlich in den Muskeln tritt. Frerichs und Städeler vermissten Kreatin bei *Raja batis* und *clavata*, sowie bei *Scyllium canicula*, auch im Fleische des Herzens, wie sie besonders anführen, während von denselben Beobachtern in den Muskeln von *Spinax acanthias* neben viel Harnstoff auch Kreatin gefunden wurde. In den elektrischen Organen habe ich solches nicht nachweisen können; doch würde noch eine andere Methode der Untersuchung anzuwenden sein. *Kreatinin* dagegen fand sich in erheblicher Menge, doch vielleicht zum Theil wenigstens erst während der Analyse aus dem Kreatin entstanden. Bei einer Wiederholung der chemischen Untersuchungen wird auch auf den neuen zuckerartigen Körper, den Frerichs und Städeler bei den Plagiostomen fanden, den *Scyllit*, Rücksicht genommen werden müssen, was von mir nicht geschehen konnte, da ich zu spät die bezüglichen Mittheilungen der genannten Forscher kennen lernte. Auch auf *Taurin*, das in nicht unbedeutender Menge vorhanden zu sein scheint, wäre genauer zu prüfen.

Matteucci, welcher einige Angaben über die chemische Zusammensetzung der elektrischen Organe von *Torpedo* veröffentlichte**), führt an, *Milchsäure* gefunden zu haben. In der That scheint dieselbe vorhanden zu sein, und

---

*) Monatsber. d. Acad. zu Berlin, Januar 1858, p. 106, und mündliche Mittheilungen.

**) Froriep's Notizen. 1838. Bd. V, p. 215. Die Substanzen, welche Matteucci als von ihm in den elektrischen Organen von *Torpedo* aufgefunden namhaft macht, sind salzsaures Natron, milchsaures Kali, Milchsäure, Fleischextract, Phocenin (einer dem Elain des Hirns analogen fetten Substanz) und eine andere fette Substanz, welche bei gewöhnlicher Temperatur fest ist; ferner Eiweisstoff und einige Spuren von Gelatina.

dürfte die Ursache der im frischen Zustande sauern Reaction der Organe sein. Doch konnte ich, wie oben angeführt ist, die charakteristischen Krystalle des milchsauren Kalkes nicht erhalten, und bleibt der definitive Beweis von der Anwesenheit dieser Säure noch zu führen.

In Betreff der Salze endlich muss die bedeutende Menge phosphorsauren Kalkes auffallen, welche das Organ enthält, und dass neben der ansehnlichen Quantität Kochsalz keine Spur von Kali gefunden wurde. Auch schwefelsaure Salze treten ganz zurück.

Wenden wir uns jetzt der Betrachtung der chemischen Verhältnisse der festen, in Wasser nicht löslichen Bestandtheile der elektrischen Organe von Torpedo zu, so müssen wir auf die obigen histologischen Angaben und die ihnen beigefügten chemischen Notizen zurückgehen. Das Gerüste der Organe bildet leimgebendes Bindegewebe in den primären Scheidewänden, und Schleimgewebe in den secundären. Durch Kochen in Wasser wird ersteres bis auf die beigemischten elastischen Fasern aufgelöst, aber auch letzteres zerfällt durch diese Operation, so dass, wie angeführt wurde, die elektrischen Platten mit ihren Nerven und die Capillargefässe zwischen ihnen isolirt übrig bleiben.

Von grossem Interesse musste es sein, die Natur des Eiweisskörpers genauer kennen zu lernen, welcher nach dem Auswaschen mit Wasser nachweislich in den elektrischen Organen noch zurückbleibt, und seinen Sitz wahrscheinlich vorzugsweise in den elektrischen Platten hat. Die zur Untersuchung fester oder geformter Eiweisskörper zu Gebote stehenden Mittel sind dürftig und beschränken sich fast nur auf die Anwendung einiger Lösungsmittel. Von diesen wurde die von Liebig zur Auflösung des Muskelfibrins empfohlene verdünnte Salzsäure (1 pr. M.) zuerst angewandt. In der That entzieht dieselbe sorgfältig mit Wasser ausgewaschenen Stücken der elektrischen Organe eine ansehnliche Quantität eines dem *Syntonin* gleichenden Körpers. Derselbe wird aus der salzsauren Lösung durch Neutralisation mit kohlensaurem Kali niedergeschlagen, eben so durch Ammoniak und Aetzkali, sowie durch Kaliumeisencyanür. Im Ueberschuss des kohlen-

sauren Kalis löst sich derselbe leicht auf und kann durch Kochsalzlösung von Neuem gefällt werden. Die salzsaure Lösung schäumt stark beim Schütteln und wird durch Kochen nicht getrübt.

Höchst wahrscheinlich stammt das Syntonin allein oder doch vorzugsweise aus den elektrischen Platten. Diese lösen sich zwar in der verdünnten Salzsäure auch bei wiederholter Erneuerung nicht ganz auf, werden aber immer durchsichtiger und dünner. Die Reste derselben färben sich, wie angeführt wurde, in Zucker und Schwefelsäure noch lebhaft roth und verhalten sich gegen Kalilauge wie Eiweisskörper, deren sie demnach einen in verdünnter Salzsäure löslichen und einen unlöslichen enthalten.

Ferner wurde noch die Einwirkung von Salpeterwasser 1:8 und von kohlensaurem Kali 1 : 10 Th. Wasser auf die elektrischen Organe nach deren Auswaschen in Wasser untersucht. Nach längerer Digestion fanden sich in beiden Lösungen nur Spuren von Eiweisskörpern vor.

Die chemischen Bestandtheile der elektrischen Organe von *Torpedo*, so weit sie durch vorstehende Untersuchungen ermittelt worden, wären demnach:

A. Im wässrigen Auszuge:

1) *Schleim*, durch Essigsäure fällbar.

2) Ein durch Gerbsäure fällbarer noch unbestimmter Körper, wahrscheinlich identisch mit dem, welcher nach den Angaben von Liebig*) auch im Fleisch der Fische und anderer Thiere gefunden wurde.

3) *Harnstoff* in verhältnissmässig grosser Menge.

4) *Kreatinin.*

5) *Taurin?*

6) *Milchsäure?*

7) Einige unbestimmbar gebliebene theils krystallisirbare theils syrupige durch Chlorzink fällbare Körper.

8) *Phosphorsaurer Kalk* in verhältnissmässig grosser Menge.

---

*) Chemische Untersuchungen über das Fleisch.

9) *Chlornatrium.*

10) *Schwefelsäure,* Spuren.

B. Als Gewebe bildende Bestandtheile:

1) *Leimgebendes Bindegewebe, elastische Fasern* und *galle ges Bindegewebe;* darin Nervenfasern und Blutgefässe.

2) *Syntonin*, durch verdünnte Salzsäure (1 pr. M.) a ziehbar.

3) Ein in verdünnter Salzsäure, Salpeterwasser u kohlensaurem Kali nicht löslicher Eiweisskörper als] standtheil der elektrischen Platten.

Bei der grossen Verwandtschaft, welche im Baue *echten elektrischen* und der *pseudoelektrischen* Organe herrsc musste es von Interesse sein, eine Vergleichung auch den chemischen Verhältnissen anstellen zu können. Leider erhielt ich während meines dreiwöchentlichen A enthaltes in Triest nur einmal einen grösseren *Raja ox hynchus*, während geeignete Exemplare der anderen ı den genannten Organen versehenen Rochen ganz fehlt so dass ich eine grössere Menge des wässrigen Extrac nicht sammeln konnte. So habe ich nur folgendes Wen feststellen können. Der wässrige Auszug enthält viel du Essigsäure fällbaren Schleim und wenig Eiweiss.] Auszug mit verdünnter Salzsäure (1 pr. M.) ist reich *Syntonin.* Die den elektrischen Platten entsprechen Schwammkörper lösen sich in dieser Säure nicht werden jedoch nach wiederholtem Digeriren mit dersell bei 50° C. und endlichem Kochen mit der verdünn Säure äusserst blass und durchsichtig. Der Uebern derselben wird durch Zucker und Schwefelsäure lebl roth gefärbt, in Kalilauge beim Erhitzen gelöst. Die sung giebt mit Essigsäure einen starken Niederschlag.

II.

Ueber die süsse Milchgährung und die Bestimmung des Fettgehaltes der Milch ohne Eindampfung derselben.

Von

Alexander Müller.

Als bei der Versammlung der schwedischen Landwirthe in Jönköping 1858 die Discussion über die Bedingungen der Butterbereitung geführt wurde, schien mir die einfachste Erklärung für die mannichfaltigen Erscheinungen und Vorsichtsmaassregeln in der Bereitung guter Butter gegeben, dass *die eiweissartigen Hüllen der in der Milch schwimmenden Butterkügelchen eine auflösende Gährung erleiden.*

Einige im vergangenen Winter angestellte Versuche haben meine Ansicht bestätigt; es hat sich nämlich gezeigt, dass an Aether, der mit frischgemolkener Milch geschüttelt, wie Mitscherlich vor Langem gelehrt, kaum Spuren von Butterfett auflöst, um so mehr Fett abgegeben wird, je älter die Milch ist.

So nahm der Aether in der m^ten^ Stunde nach dem Melken der Milch, in der v^ten^ Stunde nach dem Verdünnen mit Wasser*) und der e^ten^ Stunde nach deren Vermischen mit Aether f-Procente Fett aus der Milch auf:

No.	m.	v.	e.	f.	m'.	v'.	e'.	f'.
1a	2	1	1	0,55	13	12	12	2,63
b	14	13	1	1,28	24	23	9	1,92
2a	18	1	1	0,85	22	5	5	1,50
b	38	21	1	1,52	48	31	11	2,19
c	61	44	1	2,08	66	49	6	3,37
3a	65	1	1	2,56	70	6	6	4,51
b	86	1	1	4,52	96	11	11	4,64
c	109	1	1	4,56	114	6	6	4,59

*) Der Bequemlichkeit wegen verdünnt man die Milch mit dem gleichen Volumen Wasser.

Die Temperatur des Laboratorium war während der Versuche ungefähr 15°; No. 3a gerann während des Schüttelns mit Aether, 3b und 3c waren schon vorher sauer; alle übrigen kamen frisch und süss zur Digestion.

Obgleich die Milch von 3 Melkungen stammt, so können dennoch sämmtliche Versuche als eine fortlaufende Reihe betrachtet werden, in welcher die Löslichkeit des Fettes in Milch von 2 bis 109 Stunden Alter bestimmt worden ist. *Die Löslichkeit des Fettes hat mit dem Alter der Milch zugenommen*, von 0,55 p.C. nach der 2. Stunde bis 4,56 p.C. nach der 109. Stunde, wahrscheinlich in Folge einer vor sich gegangenen Zerstörung der Butterhäutchen. Ob diese eine vollkommene Auflösung gewesen oder ob das Fett auch aus den nur verdünnten Säckchen von Aether aufgenommen wird, indem er sie vermöge einer lebhaften Endosmose aufschwellt und zersprengt, kann nur durch das Mikroskop entschieden werden.

Es ist ferner wahrscheinlich, dass diese Auflösung mit einer Oxydation verknüpft ist, wenigstens wurde die über der Milch eingeschlossene Luft sauerstoffärmer, endlich auch, nach den Erfahrungen der Milchwirthschaften zu schliessen, dass die Auflösung der Butterhäutchen sowohl durch niedrige als hohe Temperatur verzögert wird.

Vielleicht ist die Auflösung unabhängig von der Säuerung, vielmehr könnten die Häutchen das Ferment der Milchzuckersäuerung sein, durch welche in einem gewissen Stadium der Käsestoff zur Gerinnung gebracht wird.

Zurückgehend auf die obige Tabelle finden wir eine Abtheilung mit gestrichenen Buchstaben; bei näherer Durchsicht ergiebt sich, dass die Columne f' die Fettprocente enthält, welche bei etwas verlängerter Digestion der Milch mit Aether gelöst worden sind. Die Werthe f' zeigen sich überall grösser als f, wo sie überhaupt grösser sein können, wahrscheinlich mehr zu Folge einer mechanischen als chemischen Auflösung der Butterkügelchen. In einem Fall No. 1a hatte der Aether aus süsser Milch bei hinreichend langer Berührung fast sämmtliches Fett aufgenom-

men; die nicht in die Tabelle eingetragenen Werthe sind: m" = 24, v" = 23, e" = 23 und f" = 3,98 p.C. Fett.

Man begreift, von welcher Bedeutung die erwähnte Veränderung, die wir die *süsse Gährung der Milch* nennen wollen, für die Erscheinungen des Aufrahmens und der Butterbereitung ist, bei welcher letzteren man dahin trachtet, die Fetttheilchen möglichst freigelegt zu erhalten, ohne dass geronnener Käsestoff sich beimengt. Auch in physiologischer Beziehung muss es von Gewicht sein, ob die Fettkügelchen noch mit ihrer Hülle bekleidet oder deren beraubt sind, da sie in ersterem Zustand*) leichter verdaulich zu sein scheinen, als im letzteren. Ich darf darum wohl hoffen, dass die geweckten Fragen auf mehreren Seiten Veranlassung zu weiteren Untersuchungen geben werden.

Bestimmung des Fettgehaltes der Milch ohne Eindampfung derselben.

Für den im Vorstehenden besprochenen Zweck, die ihrer Hüllen beraubten Fettkügelchen aus der Milch abzuscheiden, versprach ich mir einigen Vortheil vor einem Lösungsmittel, das mit dem Serum der Milch zu einer homogenen Flüssigkeit sich vereinigte und so eine innigere Berührung der Fettkügelchen erlaubt, als Aether, Benzin, Chloroform, Schwefelkohlenstoff u. s. w., welche sich sogleich nach dem Schütteln mehr oder weniger vollständig wieder abscheiden. Ein solches Lösungsmittel ist ein Gemisch von 1 Volumen absoluten Alkohol und 3 Volumen absoluten Aether; 6 Volumen desselben lösen 1 Volumen Wasser (bei mittlerer Zimmerwärme), und zugleich so viel Butterfett, dass es 16,66 p.C. der Wassermenge beträgt. Die Gegenwart von Milchzucker vermindert die Löslichkeit kaum, doch lösten sich davon 0,21 p.C. bei einem Gehalt des Wassers von 5,6 p.C. Milchzucker, neben 16,6 p.C. Fett.

---

*) Darf man sich den Zweck der Eiweisshüllen so vorstellen, dass diese mit den Zellwänden der Schleimhäute verschmelzen und so den Fettkügelchen den Weg durch die Zellenschichten öffnen?

Da nun gewöhnliche süsse Kuhmilch kaum 90 p.C. Wasser neben 4 p.C. Fett enthält, so kann man sicher sein, dass der Wassergehalt von 10 C.C. Milch den zur Verdünnung auf 70 C.C. nöthigen Aetheralkohol noch nicht völlig sättigt, während doch die mindestens vierfache Menge Fett gelöst werden kann.

In dieser Beziehung war das Lösungsmittel gut, aber für meinen Zweck war es zu stark. In einem Fall löste es in 14 Stunden von alter Milch:

1)	nach einstündiger Digestion	3,61	p.C. Fett.
2)	„ dreistündiger „	3,92	„ „
3)	„ fünfstündiger „	4,31	„ „
4)	„ sieben- u. ein halbst. Digestion	4,45	„ „

Dieselbe Milch gab nach viertägigem Stehen und eingetretener Säuerung bei längerer Digestion mit Aether 4,60 p.C. Fett, also beinahe dieselbe Menge wie oben.

Die Filtration geschah im verschlossenen Raum mittelst des Apparates, den ich bei Gegelegenheit des Berichtes *über das Sättigungsvermögen der Phosphorsäure* beschrieben habe (dies. Journ. LXXX, 193).

Die Reaction des Aetheralkohols auf die Butterkügelchen kann sicher beschleunigt werden, theils durch Anwendung höherer Temperatur, theils durch Schütteln mit festen Körpern z. B. Bleischrot, welche die ausgefällten Käseflocken zertheilen. Ueber das Ende der Reaction vergewissert man sich durch erneute Probenahme nach etwas verlängerter Probenahme.

Ich bin der Ansicht, dass eine auf angeführtes Princip gestützte Methode den Fettgehalt der Milch genauer bestimmen lassen muss, als Haidlen's Methode, wo Aetherdampf auf das Fett wirken soll, nachdem es während des Verdampfens der Milch, wenn auch mit theilweiser Zersprengung seiner Hüllen, in hornartig verhärtetem Käsestoff und für Aether undurchdringlichen Milchzucker eingebettet worden ist.

Die vorgeschlagene nasse Extraction dürfte die Frage entscheiden lassen, ob die Zunahme des Fettgehaltes, welche Hoppe bei seinen verdienstvollen Untersuchungen

in älterer Milch gefunden hat, einer wirklichen Fettbildung aus Proteïnsubstanz zuzuschreiben ist oder sich dadurch erklärt, dass die kleinen mit dickerer Hülle versehenen Butterkügelchen für die Extraction zugänglich geworden sind?

Stockholm im April 1860.

III.
Untersuchungen über die chemische Zusammensetzung der Getreidearten bei verschiedenem Hektolitergewicht.

Von
Alexander Müller.

(Fortsetzung u. Schluss zu p. 33 des IV. Jahrg. von Henneberg's Journ. für Landwirthschaft.)

Die Mittheilungen, welche ich im Früheren über die Zusammensetzung des Hafers, des Winterroggens und des Winterweizens bei verschiedenem Hektolitergewicht gemacht habe, beabsichtige ich, im Nachstehenden dahin zu vervollständigen, dass ich die Analyse von *Sommergerste* (*Hordeum distichon nutans*) hinzufüge und die analytischen Resultate vorlege, welche Hafer und Weizen von einem anderen Jahrgange geliefert haben. Des leichteren Ueberblick halber dürfte es gerathen sein, sämmtliche Analysen in zwei Tabellen zusammenzufassen, von denen die eine die Getreidesorten von niedrigerem, die andere von höherem Hektolitergewicht umfasst*).

*) Alle hier untersuchten Getreidesorten sind auf einem Landgut in unmittelbarer Nähe von Chemnitz, Königreich Sachsen, gewachsen; der ursprünglich schwere Lehmboden auf Rothliegendem ist durch langjährige sorgfältige Cultur in guten Stand gebracht worden und giebt in Abwechslung mit Hackfrucht- und Kleebau reiche Erträge. Obwohl zu den meisten Früchten etwas gedüngt wird, so sind doch Weizen und Roggen mehr begünstigt als Gerste und Hafer.

a) Getreide mit niedrigerem Scheffelgewicht.

	1. Weisshafer aus dem Jahr 1854.	1. Weisshafer aus dem Jahr 1855.	2. Winterroggen aus dem Jahr 1855.	3. Winterweizen aus dem Jahr 1854.	3. Winterweizen aus dem Jahr 1855.	4. Sommergerste aus dem Jahr 1855.
Gewicht } im Hektoliter.	43,21 Kilogrm.	37,17 Kilogrm.	58,57 Kilogrm.	52,55 Kilogrm.	53,23 Kilogrm.	37,80 Kilogrm.
Körnerzahl } im Hektoliter.	1544650Körner	2276400Körner	4529800 Körn.	3987000 Körn.	4814680 Körn.	1500660 Körn.
Einzelgewicht } der Körner.	0,0279 Grm.	0,0163 Grm.	0,0129 Grm.	0,0132 Grm.	0,0108 Grm.	0,0251 Grm.
Specifisches Gewicht } der Körner.	1,39 gegen Wasser v. 17° C.	(1,39)	1,383 gegen W. v. 17° C.	1,392 gegen W. v. 17° C.	(1,39)	(1,39)
Einzelvolum } der Körner.	0,0201 C.C.	(0,0117)	0,0093 C.C.	0,0095 C.C.	(0,0078)	(0,0180?)
In 100 Gewichtstheilen wurden gefunden an Wasser	14,64 Gewth.	12,[illegible]0 Gewth.	16,46 Gewth.	15,56 Gewth.	14,39 Gewth.	15,02 Gewth.
Holzfaser	10,74 „	14,88 „	4,64 „	6,04 „	4,12 „	7,01 „
Asche	2,68 „	3,91 „	1,80 „	1,80 „	—	3,39 „
Stickstoff	1,42 „	1,42 „	1,61 „	2,08 „	1,70 „	1,60 „
Fett	6,18 „	—	2,81 „	2,39 „	—	1,02 „
Zucker	2,53 „	—	0,62 „	2,40 „	—	1,24 „

b) Getreide mit höherem Scheffelgewicht.

	1. Weisshafer aus dem Jahr 1854.	1. Weisshafer aus dem Jahr 1855.	2. Winterroggen aus dem Jahr 1854.	3. Winterweizen aus dem Jahr 1854.	3. Winterweizen aus dem Jahr 1855.	4. Sommergerste aus dem Jahr 1855.
Gewicht } im Hektoliter.	59,12 Kilogrm.	52,61 Kilogrm.	72,50 Kilogrm.	76,75 Kilogrm.	76,7 Kilogrm.	68,10 Kilogrm.
Körnerzahl } im Hektoliter.	1939136Körner	1540600 Körn.	2813000 Körn.	2399900 Körn.	2120750 Körn.	1232610 Körn.
Einzelgewicht } der Körner.	0,0305 Grm.	0,0341 Grm.	0,0258 Grm.	0,0320 Grm.	0,0362 Grm.	0,0552 Grm.
Specifisches Gewicht } der Körner.	1,39 gegen W. v. 17° C.	(1,39)	1,387 gegen W. v. 17° C.	1,398 gegen W. v. 17° C.	(1,39)	(1,39)
Einzelvolum } der Körner.	0,0218 C.C.	(0,0246)	0,0186 C.C.	0,0229 C.C.	(0,0260)	(0,0397)
In 100 Gewichtstheilen wurden gefunden an Wasser	10,70 Gewth.	13,16 Gewth.	18,34 Gewth.	15,65 Gewth.	13,28 Gewth.	14,89 Gewth.
Holzfaser	8,46 „	9,34 „	3,52 „	2,54 „	2,66 „	6,23 „
Asche	2,74 „	3,19 „	1,40 „	1,57 „	—	3,16 „
Stickstoff	1,50 „	1,60 „	1,45 „	1,89 „	1,40 „	1,60 „
Fett	6,56 „	—	2,33 „	2,61 „	—	1,20 „
Zucker	2,40 „	—	0,36 „	1,41 „	—	1,02 „

Bei den neuerlichst ausgeführten Analysen, an denen sich meine Assistenten Mittenzwey und Hesse betheiligten, hat man nun auf die wichtigeren Bestandtheile und Verhältnisse der verschiedenen Getreidearten Rücksicht genommen; insonderheit ist die Bestimmung der specifischen Gewichte, welche viel Mühe verursacht, und hier nicht viel nützt, unterblieben; ohne grossen Fehler fürchten zu müssen, kann man das specifische Gewicht gleich 1,39 (siehe die früheren Bestimmungen und Berechnungen) setzen und hiernach das Einzelvolum der Körner berechnen, was denn auch in obiger Tabelle mit beigefügtem Fragezeichen geschehen ist. Von den früheren Mittheilungen abweichend, habe ich hier statt Proteïn den der Rechnung zu Grunde liegenden Gehalt an Stickstoff eingeführt, hauptsächlich desshalb, damit vorliegende Analysen mit denen anderer Chemiker vergleichbarer werden. Ohne Angabe des Stickstoffgehaltes sind die Proteïnzahlen gegenwärtig leider noch nicht vergleichbar; ein Chemiker berechnet das Proteïn aus dem Stickstoff durch Multiplication mit 6, ein Anderer mit dem Factor 6,25, der Dritte mit 6,33; bei der hypothetischen Natur des Proteïns ist es ziemlich gleichgültig, welche Zahl man wählt, aber wünschenswerth wäre es, wenigstens in Deutschland über Eine sich zu einigen.

Die überstehenden Zahlen sind einer dreifachen Betrachtung fähig, einmal indem man von der Verschiedenheit theils des Jahrganges, theils der Getreideart, theils endlich des Scheffelgewichtes ausgeht; die letztere Betrachtungsweise liegt zwar einzig in der gestellten Aufgabe, doch ist eben für sie eine Berührung der ersteren Gesichtspunkte nicht ganz unwesentlich.

Dem Jahrgang nach zeigen die untersuchten Getreidearten ziemliche Verschiedenheiten, am meisten der Hafer, aber ist hierauf viel Gewicht zu legen? Nein, und zwar aus folgenden Gründen nicht. Zuvörderst musste man sicher sein, dass in beiden Jahren Samen und Cultur gleich waren, ferner dass von den beiderjährigen Ernten wirklich die absolut schwersten und leichtesten Körner gewählt worden sind, es müsste endlich auch das gegen-

seitige Ertragsverhältniss an leichtesten und schwersten Körnern bekannt sein. Die letzte Forderung ist nirgends erfüllt, die erste fast vollständig, die zweite nur für die zweitjährige Ernte; ihre Erfüllung für den Jahrgang 1854 war unmöglich, weil um die Zeit, als die Aufgabe gestellt wurde (Monat März 1855), die geringsten Getreidekörner überall, wo man anfragte, bereits Verwendung gefunden hatten, und man also seinen Bedarf aus noch vorhandenem guten und mittleren Getreide befriedigen musste. Diese Ungunst der Verhältnisse macht sich besonders in den Haferanalysen geltend; man sehe nur auf die Zahlen des beiderjährigen leichten Hafers: im Jahr 1855 besteht der leichte Hafer fast nur aus sehr kleinen Körnern, nicht einmal halb so gross als die des schwereren Hafers, im Jahr 1854 war das niedrigere Scheffelgewicht der einen Sorte mehr durch die Form (bei dem leichteren Hafer vorwaltender Linearausdehnung) als durch Unterschiede im Einzelgewicht bedingt. Sonach müssen wir wenigstens bei den leichteren Getreidesorten von einer Vergleichung, welche sich auf die Verschiedenheit des Jahrganges stützt absehen; die Vergleichung der schwersten Getreidesorten ist statthafter, führt aber zu keinem sehr bemerkenswerthen Resultat.

Die Vergleichung nach der Verschiedenheit der Getreideart findet ein dankbareres Feld; sie lehrt für die schwereren Sorten, die als die bestausgebildeten hierbei ausschliesslich in Betracht zu ziehen sind, dass die Hektolitergewichte vom Hafer zur Gerste, Roggen und Weizen grösser werden, im Maximum mit nahe 50 p.C.; dass die Könerzahl im Hektoliter von der Gerste zum Hafer, Weizen und Roggen zunimmt, im Ganzen mit 125 p.C.; dass das Einzelgewicht der Körner vom Roggen zum Hafer, Weizen und zur Gerste zunimmt, im Ganzen mit fast 100 p.C., dass die wahren specifischen Gewichte der gebräuchlichsten Getreidearten fast constant 1,39 gegen Wasser von 17° C. betragen, und dass demzufolge das Volumen der Körner in gleicher Reihenfolge mit deren Einzelgewicht steigt; sie lehrt ferner,

dass der Wassergehalt des Roggens am höchsten, der

des Hafers am niedrigsten ist, wahrscheinlich zu Folge der Verschiedenheit im Holzfasergehalt und in der Art des Proteïnkörpers; Differenz 40 p.C.;

dass der Holzfasergehalt vom Hafer zur Gerste, dem Roggen und Weizen abnimmt, ziemlich in der Reihenfolge der steigenden Hektolitergewichte, wie 18 zu 5;

dass der Aschengehalt von Gerste und Hafer zum Weizen und Roggen abnimmt, wie 2 zu 1;

dass der Stickstoffgehalt vom Weizen zur Gerste, zum Roggen und Hafer im Vergleich zu den Schwankungen für dieselbe Getreideart nur wenig abnimmt;

dass der Fettgehalt vom Hafer zum Weizen und Roggen und zur Gerste bedeutend abnimmt, wie 11 zu 2, und

dass die Zuckermenge (bei der angewendeten Methode) am grössten im Hafer, am geringsten im Roggen gefunden worden ist.

Indem wir uns zu dem Zweck unserer Aufgabe wenden und die Beziehungen zwischen schwerem und leichtem Getreide derselben Ernte und Gattung aufsuchen, finden wir:

dass das Hektolitergewicht der Körner am wenigsten beim Roggen (4 zu 5), am meisten bei der Gerste (4 zu 7) differirt (im umgekehrten Verhältniss der Grösse der Früchte, siehe oben);

dass die Körnerzahl im Hektoliter, nahezu umgekehrt, weniger bei der Gerste und dem Hafer, mehr beim Roggen und Weizen differirt, für die ersteren 3 zu 4 und 2 zu 3, für die letzteren 3 zu 5 und 3 zu 7;

dass in gleicher Weise das Einzelgewicht differirt von 1 zu 2 (Gerste) bis 2 zu 7 (Weizen 1855);

dass das wirkliche specifische Gewicht der Körner gleich ist oder wenigstens nur höchst unbedeutend höher für die grösseren Körner;

dass demnach die Verschiedenheiten in der Grösse der Körner mit denen des absoluten Gewichtes gleichlautend sind; ferner,

dass die Wassergehalte abhängig von dem Hektolitergewicht sind;

dass die Gehalte an Fett und Zucker kleiner, die an Holzfaser und Asche grösser sind bei niederem als bei höherem Hektolitergewicht;

dass die Stickstoffgehalte des holzfaserarmen Weizen und Roggen bei höherem Hektolitergewicht fallen, aber bei der holzfaserreichen Gerste gleich bleiben und für den schalenreichen Hafer sogar etwas zunehmen.

In praktischer Beziehung leitet das Ergebniss vorstehender Untersuchungen, dass ein gleiches Gewicht Getreide von hohem Hektolitergewicht mehr werth ist als von niederem, wo es sich um Stärke und deren Producte handelt; dass dagegen der nach dem Stickstoffgehalt berechnete Nahrungswerth ziemlich unabhängig vom Hektolitergewicht ist, wofern nicht wie bei Hafer das Verhältniss der Holzfaser ein zu ungünstiges wird.

Die mit Hafer, Weizen und Roggen angestellten Keimversuche, die im Früheren detaillirt angegeben sind, hatten ergeben,

dass die schwereren Körner in grösserer Anzahl keimen als die leichteren;

dass deren Keime bedeutend kräftiger sind als die der letzteren;

dass sie sich aber langsamer entwickeln; sowie auch,

dass durch Auspumpen in Wasser unter der Luftpumpe eine grosse Anzahl der Körner getödtet wird, und zwar der Roggen mehr als Weizen, die leichteren Körner mehr als die schwereren (beobachtet bei Gelegenheit der Bestimmung des specifischen Gewichtes).

Stockholm 1856.

Nachtrag.

Ueber die Bestimmung des specifischen Gewichtes der Getreidekörner.

Bei der grossen Verschiedenheit, welche in den Angaben des specifischen Gewichtes für Getreidekörner herrscht, aber wohl mehr durch die Art der Bestimmung als durch

die Zusammensetzung der Körner zu erklären ist, dü es erlaubt sein, die von mir benutzte und a. a. O. schriebene Methode hier noch einmal zu besprechen zur allgemeinen Beurtheilung vorzulegen.

Die Schwierigkeit, das wahre spécifische Gewicht Getreidekörner zu finden, liegt in der bedeutenden P sität der Körner, welche eine vollständige Verdräng der eingeschlossenen Luft durch eine Flüssigkeit fast möglich macht. Man findet demnach das specifische wicht immer etwas zu niedrig, wenn man die unmit baren Wägungszahlen der Berechnung unterlegt; man wü jedoch der Wahrheit ausserordentlich sich nähern, so man das Volumen der noch eingeschlosenen Luft nah kennte und darnach eine Correction anbrächte.

Wo es nicht auf die grösste Genauigkeit ankom sondern eine Zuverlässigkeit in der zweiten Decimalst ausreichend ist, halte ich das folgende Verfahren für einfachste und am schnellsten zum Ziele führende.

Man bringe ein Fläschchen von bekanntem Ra inhalt und mit gut aufgeschliffenem Glasplättchen, man solche Fläschchen zur Bestimmung der specifisc Gewichte von Flüssigkeiten benutzt, nachdem es etwa Hälfte mit einer abgewogenen Menge und etwa $\frac{7}{8}$ Wasser aufgefüllt worden ist, in den Luftpumpenrecipi ten, evacuire allmählich möglichst vollständig und la stehen, bis keine Luftbläschen mehr an die Oberfläche Wassers steigen und die Körner auf dem Boden des fässes zurückgekehrt sind; man fülle jetzt das Fläschc mit Wasser auf und wäge — so findet man das von ein bestimmten Gewicht Körner mit einer gewissen gerin Menge Luft verdrängte Wasser. Um die noch beigemen Luft in Rechnung ziehen zu können, evacuire man Fläschchen abermals unter der Recipientenglocke etwa bis auf 3 Zoll, dann, nachdem man die Berührun fläche des Glasplättchens und Fläschchenhalses mit Flie papier lose umgeben hat, bis auf etwa 2 oder 1 Z worauf, wenn keine Luftbläschen wieder aufgestiegen si das Fläschchen abgetrocknet und auf die Wage gebra

wird*). Der Gewichtsverlust gegen die erste Wägung zeigt an, wie viel Wasser die noch vorhandene Luft bei dem Minimaldruck verdrängt hat, und lässt aus den beobachteten Quecksilbersäulen das Volum der eingeschlossenen Luft bei gewöhnlicher Temperatur berechnen. Um so viel Mal dieses kleiner ist als bei dem niedrigen Druck, der sovielte Theil des ausgepumpten Wassergewichts ist zum ersten Gewicht des Fläschchens mit Inhalt zu addiren und dann führt man die Rechnung wie gewöhnlich aus.

Beispiel.

5 *Grm. leichten Weizens* wurden in einem Fläschchen, das mit destillirtem und bei 6 Linien Quecksilberdruck durch die Luftpumpe soweit möglich luftfrei gemachtem Wasser von 19° C. gefüllt 52,095 *Grm. wog*, mit destillirtem Wasser in Berührung bis auf 6 Linien Quecksilber ausgepumpt; das vollständig mit Wasser aufgefüllte Fläschchen hatte jetzt das Gewicht von 53,510 *Grm.* Als es einige Zeit (½ Stunde) einem Luftdruck von 14 Linien Quecksilber ausgesetzt gewesen war, zeigte es, von aussen gut gereinigt, ein Gewicht von 53,313 *Grm.*

Demnach betrug der scheinbare *Gewichtsüberschuss* des

*) Bequemer noch in der Anwendung ist ein Fläschchen, von dessen Halse man den umgebogenen Rand abgeschnitten hat, und dessen gut eingeschmirgelter Stopfen unten schief abgeschliffen und mit einer feinen Längsrinne versehen ist. Nachdem man es mit dem bestimmten Gewicht Getreidekörnern und ergänzendem Wasser angefüllt hat, zieht man über den Fläschchenhals ein gut schliessendes etwa 50 Mm. langes Kautschukrohr und evacuirt das erste Mal, wobei das austretende Wasser in dem aufgesetzten Kautschukrohr emporsteigt, um nach Herstellung des gewöhnlichen Luftdruckes in das Fläschchen zurückzukehren. Man füllt dieses jetzt mit Wasser voll auf, wägt und ermittelt endlich die noch rückständige Luft dadurch, dass man das Fläschchen umgekehrt in ein Bechergläschen stellt, allmählich wie oben auf einen gewissen Luftdruck bringt, wobei die entsprechende Wassermenge durch die Rinne im Glasstopfen austritt, und dass man den Gewichtsverlust durch abermaliges Wägen bestimmt. Indem man nach dieser Methode verfährt, ist man gegen jedes Entweichen eines Luftbläschens während des zweiten Evacuirens gesichert, was bei dem mit Glasplättchen verschlossenen, aufrechtstehenden Gefäss nicht immer der Fall ist.

mit Weizen und Wasser gefüllten Gefässes 1,415 *Grm.* und der *Gewichtsverlust* des Wassers, welches bei 14 Linien Quecksilbersäule durch die noch vorhandene und sich ausdehnende Luft ausgetrieben ward, 0,197 *Grm.*

Aus letzterer Zahl berechnet sich das Volumen der eingeschlossenen Luft bei 28 Zoll Barometerstand gleich dem Volumen von 0,008 *Grm.* Wasser, denn nach der Proportion:

$$0{,}197 : x = 28 \times 12 : 14 = 24 : 1$$

$$\text{folgt } x = \frac{0{,}197}{24} = 0{,}008.$$

Hieraus ergiebt sich das *wahre Gewicht des mit Weizen und Wasser gefüllten Gefässes zu* 53,510 + 0,008 = 53,518 *Grm.* und der *wahre Gewichtsüberschuss gegen die Wasserfüllung zu* 1,415 + 0,008 = 1,423 *Grm.*

Aus den vorliegenden Daten lässt sich das specifische Gewicht folgendermaassen am einfachsten ableiten.

Wenn der mitgewogene Weizen kein Volumen eingenommen, also kein Wasser aus dem Fläschchen verdrängt hätte, so musste der Gewichtsüberschuss 5 Grm. betragen, da indess das Gesammtgewicht nur um 1,423 Grm. gewachsen ist, so folgt nothwendiger Weise, dass 5 — 1,423 Grm. Wasser von 5 Grm. Weizen verdrängt worden sind.

$$\textit{Sonach ist das spec. Gew. } S = \frac{5}{5-1{,}423} = \frac{5}{3{,}577} = 1{,}397$$

Das specifische Gewicht der Körner im wasserfreien Zustand oder mit verschiedenem Wassergehalt.

Statt der eben berechneten Zahl 1,397 für das spec. Gew. des leichten Weizens ist in der Tabelle die Zahl 1,392 zu finden; eine weit grössere Differenz würde die in der Tabelle aufgeführte Zahl 1,387 für das spec. Gew. des schweren Roggens gegen die directe Versuchszahl 1,403 bemerken lassen. Es erklären sich diese Abweichungen aus dem Umstande, dass das Getreide, als es der Bestimmung des spec. Gew. unterworfen wurde, einen etwas niedrigeren Wassergehalt besass, als zur Zeit der Analyse, welche 4 bis 5 Monate früher angestellt wurde; die in die Tabellen eingeführten Zahlen sind aus den un-

mittelbaren Versuchszahlen mit Berücksichtigung des damaligen Wassergehaltes berechnet worden. So z. B. war der Wassergehalt des leichten Weizens zur Zeit, wo man das spec. Gew. bestimmte, gleich 14,96 p.C. — früher gleich 15,56 p.C.; beim schweren Roggen in letzter Zeit gleich 15,92 p.C. — früher gleich 18,34 p.C.; die unmittelbaren Versuchszahlen mussten demnach zu hoch ausfallen.

Diese Eigenthümlichkeiten veranlassten mich, dass ich mich mit den specifischen Gewichten der Getreidearten etwas ausführlicher beschäftigte als es sonst wohl der Fall gewesen sein würde.

Die Formeln welche ich für die Berechnung der specifischen Gewichte auf Trockensubstanz oder auf Substanz mit abweichendem Wassergehalt abgeleitet habe, sind folgende:

$$S'' = \frac{PS}{100 - AS}$$

$$S = \frac{100\,S''}{100 + A(S'' - 1)}$$

$$S' = \frac{PS}{P' + S(A' - A)}$$

worin A den Wassergehalt in p.C., P den Gehalt an Trockensubstanz in p.C., S das spec. Gew. } des Getreides, welches man zur Bestimmung des spec. Gew. benutzte,

A' den Wassergehalt in p.C., P' den Gehalt an Trockensubstanz in p.C., S' das spec. Gew. } des Getreides, welches einen anderen Wassergehalt besitzt,

und S'' das spec. Gew. der Trockensubstanz bedeutet.

Da in angegebener Weise die spec. Gew. der ungetrockneten Körner sowohl, als die der wasserfreien nahezu gleich gefunden worden sind (eine vollkommene Uebereinstimmung liess mich, abgesehen von anderen Umständen, das von mir benutzte Fläschchen kaum erwarten), da hingegen die spec. Gew., welche Reiset in seiner so ver-

dienstlichen Untersuchung vieler Weizenvarietäten*) getheilt hat, für die lufttrockenen Körner wesent Differenzen zeigen, so habe ich einige dieser Zahlen wasserfreie Substanz berechnet, wie folgt:

Weizen.	Specifisches Gew. lufttrocken.	wasserfrei.	Literge
Petagnelle noir	1,290	1,354	7,39 (
Weisser englischer	1,347	1,431	767
Von Ecorcheboeuf	1,350	1,447	748
Barker's Weizen	1,371	1,479	793
Richellw. von Grignon	1,396	1,493	805
Albertweizen	1,398	1,513	815

Die Differenzen sind für die wasserfreie Substanz grösser als für die lufttrocknen Körner. Man sieht, die spec. Gew. mit den Litergewichten wachsen; da dem niedrigeren Litergewicht beim Weizen meist grössere Körnerzahl verbunden und diese wiederum (kleineres Volum der Körner bedingt ist, so wird ma Behauptung nicht ungegründet finden, dass Reiset's Gew. um so niedriger ausgefallen ist, je kleiner die ner und je grösser die Oberfläche eines bestimmten wichtes derselben war, während die von mir bestim spec. Gew. bei bedeutenderen Differenzen des Lit wichts und der Körnerzahlen einander sehr nahe st Und ich glaube auch, es können die wahren specifis Gewichte der Körner unserer Cerealien nicht mei differiren, da in allen die sogenannten Kohlenhy hauptsächlich Stärkemehl, ferner Holzfaser und Z den bei weitem überwiegenden Theil der Zusam setzung ausmachen, da die eiweissartige Substanz wöhnlich nur 0,1 bis 0,15 des Ganzen beträgt, die üb Bestandtheile aber, als Fett, Aschenkörper, Proteïn u. sehr zurücktreten. Nehmen wir die Zusammensetzung Weizens „*Petagnelle noir*" an zu

*) *Ann. de Chim. et de Phys. 3. S. XXXIX, 22;* im Au Henneberg's landw. Jahresbericht für 1853, 2. Abth., p. 9.

Wasser	14,1 p.C. mit dem spec. Gew. von 1,00, so ist das Volum	14,10
Stärkemehl	63,7 p.C. mit dem spec. Gew. von 1,53, so ist das Volum	41,63
Zucker	2,4 p.C. mit dem spec. Gew. von 1,60, so ist das Volum	1,50
Cellulose	6,0 p.C. mit dem spec. Gew. von 1,52, so ist das Volum	3,94
Fett	2,5 p.C. mit dem spec. Gew. von 0,90, so ist das Volum	2,77
Proteïn	9,2 p.C. mit dem spec. Gew. von 1,26, so ist das Volum	7,54
Asche	2,1 p.C. mit dem spec. Gew. von 2,50, so ist das Volum	0.84

so haben 100 *Gewichtstheile lufttrockner Körner bei* 72,32 *Volum das spec. Gew.* von $\frac{100}{72,32} = 1,383$,

und 85,90 *Gewichtstheile wasserfreier Körner bei* 58,22 *Volum das spec. Gew.* von $\frac{85,90}{58,22} = 1,475$.

Es nähern sich diese berechneten Zahlen den von mir gefundenen weit mehr als den Zahlen von Reiset, obwohl alle oben eingeführten specifischen Gewichte der einzelnen Bestandtheile um etwas zu niedrig angenommen sind; es würde selbst ein Weizen, der auf 71,3 p.C. Kohlenhydrate vom spec. Gew. 1,53 28,7 p.C. Wasser enthielte, um $\frac{100}{75,3} = 1,327$ Mal schwerer sein, als ein gleiches Volum Wasser.

Ich kann hieraus nichts Anderes folgern, als dass die von Reiset angegebenen specifischen Gewichte weit hinter der Wirklichkeit zurückbleiben.

Der Grund ist in der angewendeten Methode zu suchen. Reiset hat sich des Volumenometers bedient und das Volum der Körner aus dem Volumen der verdrängten Luft bei verschiedenem Druck abgeleitet, ohne einestheils die Luftcondensation, welche an der Oberfläche starrer Körper, also besonders bei porösen Körpern in bedeutendem Grade statt hat, in Rechnung zu ziehen, ohne anderntheils den Widerstand zu berücksichtigen, welchen die in Pflanzenzellen eingeschlossene Luft bei der Ausdehnung erleidet.

Bei meinem Verfahren sind beiderlei störende Eir flüsse, wenn nicht vollkommen beseitigt, doch bedeuten vermindert. Je mehr die Körner von dem berührende Wasser durchtränkt werden, um so mehr wird die obei flächlich condensirte Luft bei dem sehr niedrigen Druc in das Wasser übergehen und von diesem wieder in de fast luftleeren Raum der Recipientenglocke ausgehaucl werden; um so mehr auch erweichen die Wände der luf haltenden Zellen und lassen die Luft entweder durc Exosmose austreten oder geben doch, wenn bei dem zwei maligen Evacuiren das Volumen der rückständigen Lu bestimmt werden soll, der Expansivkraft leichter nach.

Auf den Vorwurf, dass bei meiner Methode das ai gewendete Wasser auf einige Bestandtheile lösend wirk und darum das specifische Gewicht der gelösten Stofl anders als wahr finden lasse, oder dass je nach der Ste lung des Fläschchens die beobachtete Quecksilbersäule u eine gewisse Wassersäule zu verlängern oder zu verkü zen sei, oder dass aus dem umgekehrten Fläschchen sta reinen Wassers eine schwerere Flüssigkeit austrete, a diese Einwände muss ich antworten, dass freilich eir Flüssigkeit, welche auf keinen der Körnerbestandthei lösend wirkt, den Vorzug verdient, dass indess alle d dem Wasser folgenden Fehler unerheblich sind und noc dazu mehr oder weniger sich zu neutralisiren vermöge Die nach dieser Methode gefundenen Zahlen verdiene bis auf die zweite Decimalstelle vollstes Vertrauen; d Schwankungen in der dritten können nicht bedeutend sei

---

IV.

Zur Kenntniss der sächsischen Getreidearten.

Von

Alexander Müller.

Im Anschluss an vorausgehende Untersuchung gebe ich die Zusammenstellung einiger Beobachtungen, die ich gelegentlich an der landwirthschaftlichen Versuchsstation Chemnitz, Königreich Sachsen, gemacht und zum Theil auch schon veröffentlicht habe.

A. Gerste, Hordeum distichon nutans,

gebaut auf verarmtem Lehmboden im Rothliegenden bei Chemnitz. a) 1854 auf 8 mit verschiedenen Dungmitteln in mässigen Mengen veraschenen Parzellen; b) 1855 auf denselben Parzellen ohne Dung aber guter Bearbeitung.

a) Lieferte auf 100 Grm. Körner:

	im Mittel.	im Maximum.	im Minimum.
Spreu	60 Grm.	80 Grm.	40 Grm.
Stroh	250 „	340 „	190 „
enthielten Wasser	13,2 „	13,8 „	12,5 „
Trockensubstanz	86,8 „	87,5 „	86,2 „
Asche	2,5 „	2,8 „	2,4 „
Stickstoff	1,46 „	1,49 „	1,36 „
1000 Körner wogen	29,7 „	31,3 „	27,3 „
1 Liter fasste Körner	21420 Stck.	22870 Stck.	20370 Stck.

b) Lieferte auf 100 Grm. Körner:

Spreu	29 „	32 „	24 „
Stroh	116 „	143 „	102 „
enthielten Wasser	15,0 „	16,1 „	13,7 „
Asche	2,71 „	2,86 „	2,58 „
Stickstoff	1,63 „	1,64 „	1,62 „
1000 Körner wogen	34,5 „	—	—
1 Liter fasste Körner	18720 Stck.	—	—

B. Winterraps

auf demselben Felde wie A. 1855, mit Anwendung von 9 verschiedenen Dungmitteln auf gleich vielen Parzellen ge-

baut, lieferte beim Ausdrusch kurz nach der Ernte auf 100 Grm. Körner:

	im Mittel.	im Maximum.	im Minimum.
Spreu	106 Grm.	138 Grm.	95 Grm.
Stroh	215 „	251 „	113 „

100 Grm. der frischgedroschenen Körner verloren im geheizten, mässig feuchten Zimmer während einiger Wochen:

	im Mittel.	im Maximum.	im Minimum.
Wasser	8,7 Grm.	12,2 Grm.	5,0 Grm.

100 Grm. der lufttrocknen Körner enthielten:

	im Mittel.	im Maximum.	im Minimum.
Wasser	11,2 Grm.	12,0 Grm.	10,0 Grm.
Asche	4,24 „	4,30 „	4,18 „
1000 Körner wogen	5,08 „	5,22 „	4,95 „
1 Liter fasste Körner	132451 Stck.	—	—

V.

Ueber die Bestimmung der freien Kohlensäure im Trinkwasser.

Von

Prof. Dr. **Pettenkofer.**

(Aus d. Sitzungsber. d. Königl. Acad. d. Wissensch. zu München.)

Nach gewöhnlicher Ansicht hat die freie Kohlensäure, der Brunnengeist der Alten, grossen Einfluss auf den Wohlgeschmack eines Trinkwassers. Wenn man zwischen mehreren Quellen wählen kann, so wird man immer der kohlensäurereicheren den Vorzug geben. Bei allen Trinkwasseranalysen wird desshalb eine Frage über den Kohlensäuregehalt gestellt. Die Beantwortung derselben hing bisher von ziemlich umständlichen und zeitraubenden Bestimmungen ab. Ich glaube desshalb einem Bedürfnisse zu entsprechen, wenn ich eine einfache und schnelle Me-

thode der Bestimmung der sogenannten freien Kohlensäure in Wasser mittheile.

Von meiner bereits veröffentlichten Methode, die Kohlensäure der Luft zu bestimmen, ausgehend habe ich auch für den vorliegenden Zweck die Anwendung des Kalkwassers versucht. Es ist klar, dass sich eine Auflösung von Kohlensäure im Wasser mit der nämlichen Schärfe durch Kalkwasser bestimmen lassen muss, wie die Kohlensäure in der Luft, und ich veranlasste Herrn Heinrich Riemerschmid vor einiger Zeit, Bestimmungen auf diesem Wege zu versuchen. Der talentvolle junge Chemiker stellte eine Reihe von Versuchen an, welche in auffallender aber sehr bestimmter Weise erkennen liessen, dass auf Wässer, welche Bittererde und kohlensaure Alkalien (z. B. kohlensaures Natron) enthalten, die Methode nicht geradezu anwendbar ist, und dass es auch sonst noch Umstände giebt, welche das Resultat sehr unsicher machen. Diese Thatsachen weiter verfolgend, habe ich zuletzt doch das gewünschte Ziel erreicht, und ich werde im Folgenden die Cautelen angeben, von deren Beobachtung die Genauigkeit der Bestimmungen abhängt.

Wenn man in destillirtem Wasser gelöste Kohlensäure mit Kalkwasser von bekanntem Gehalte in Berührung bringt, so entsteht ein reichlicher Niederschlag von kohlensaurem Kalk. Titrirt man die Mischung sofort mit verdünnter Oxalsäurelösung bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction, so staunt man über die unverhältnissmässig geringe Abnahme der alkalischen Reaction des zugesetzten Kalkwassers. Titrirt man eine ganz gleiche Mischung von kohlensäurehaltigem Wasser und Kalkwasser aber eine halbe Stunde später, so ist die Abnahme der alkalischen Reaction schon viel merklicher, und erst nach 8 bis 10 Stunden langem Stehen zeigt die Reaction einen constanten Punkt, bei dem sie verschwindet. — Erwärmt man die frische Mischung sofort auf 70 bis 80° C. und titrirt nach dem Erkalten, so verschwindet die alkalische Reaction beim Zusatz der gleichen Menge Oxalsäure, wie bei einer Mischung, die man einen halben Tag lang der Ruhe überlassen hat. Schon der Augenschein zeigt, dass

hierbei das Krystallinischwerden des kohlensauren l eine wesentliche Rolle spielt: anfangs ist der Nieder sehr voluminös, nach und nach fällt er zusammen, Erwärmen sehr schnell, beim ruhigen Stehen lang In letzterem Falle krystallisirt er an den Wandung Glases fest, eine durchscheinende Kruste bildend. A bildet sich amorpher kohlensaurer Kalk, der bei wärmen rasch, beim ruhigen Stehen langsam in den tallinischen Zustand übergeht. Der amorphe kohle Kalk ist im Wasser sehr merklich löslich und reag dieser Lösung alkalisch, wie das kohlensaure Natro das kohlensaure Kali. Bringt man kohlensaures V tropfenweise und unter Umschütteln in klares Kalkv so kann man desshalb lange zugiessen, bis sich das wasser trübt. Ebenso kann man auch lange kohlen haltige Luft durch Kalkwasser leiten, ehe sich ein bung zeigt. Bringt man in eine nicht zu verdünnte neutral reagirende Chlorcalciumlösung eine nicht z dünnte Lösung von kohlensaurem Natron oder Kali zwar nur in einem Verhältnisse, welches bei weitem aussreichend ist, alles Chlorcalcium in kohlensauren zu verwandeln, d. i. einen Ueberschuss von kohlens Alkali zu belassen, so entsteht sofort ein Nieders aber die Flüssigkeit reagirt noch sehr deutlich lisch; filtrirt setzt sie nach einiger Zeit krystallini kohlensauren Kalk ab, beim Kochen trübt sie sich und reagirt dann neutral.

Da der amorphe kohlensaure Kalk in Wasser lösli und diese Lösung alkalisch reagirt, so muss mit dem Titri lange gewartet werden, bis aller kohlensaure Kalk krysta und unlöslich geworden ist).*

---

*) Diese Regel muss auch bei den Bestimmungen der K säure in der Luft beachtet werden. — Ich war Anfangs der A das langsame Abnehmen der alkalischen Reaction des mit L schüttelten Kalkwassers rühre von einer verhältnissmässig lang Absorption der Kohlensäure her, ich sehe nun aber ein, das vielmehr von dem nur allmählichen Uebergange des kohlen Kalkes aus dem löslichen (amorphen) Zustande in den unlö (krystallinischen) herrührt. Man thut gut, das Kalkwasser, w

Wenn in einem kohlensauren [illegible] saures Natron oder Kali enthalten [illegible] Alkalisalze, deren Säuren [illegible] mit unlösliche Verbindungen bilden [illegible] Kalkwassers an die Säure un[illegible] liches Salz nieder, dafür [illegible] Lösung ein Aequivalent Aetzkali oder [illegible] denken, dass es für das [illegible] Reaction ganz gleichgültig sei [illegible] Aequivalent Calciumoxyd oder Na[illegible] säure neutralisirt; aber man täuscht [illegible] folgender: In der Flüssigkeit [illegible] kohlensaurer Kalk suspendirt und [illegible] Neutralisirt man das Aetznatron [illegible] oxalsaures Natron und kohlensaure[illegible] Berührung, diese zersetzen [illegible] Natron, welches wieder alkalisch [illegible] man wieder mit Oxalsäure. [illegible] Process der Umsetzung wieder, [illegible] wieder alkalische Reaction durch [illegible] u. s. w. So kam es, dass z. B. [illegible] durch Kalkwasser gar keine Kohlensäure [illegible], als man unter zeitweisem gelinden [illegible] fort titrirte, [illegible] sich auch nach einigen [illegible] alkalische Reaction mehr in der Flüssigkeit [illegible] Das ging natürlich so lange fort, bis alle [illegible] unter Vermittelung des Natrons vom Kalk [illegible] dieser in oxalsauren Kalk verwandelt und [illegible] sich das kohlensaure Natron in oxalsaures [illegible] und somit alle Kohlensäure aus der Flüssigkeit [illegible] war. Das Gelingen der Methode erheischt [illegible], dafür zu sorgen, dass *der einmal gebildete [illegible] Kalk nicht durch im Wasser lösliche oxalsaure Salze [illegible] werden kann.*

Den Alkalien [illegible] die Bittererde. Bei Untersuchung der Luft [illegible] Kohlensäure mittelst Kalkwasser konnten diese [illegible] natürlich nicht gemacht wer-

---

der Luft ihre Kohlensäure entzogen hat, erst nach 12stündigem [illegible] hen zu titriren, um völlig sicher zu sein.

den, weil dort nur Kalk, Kohlensäure und Oxalsäure mit einander in Berührung kommen. Man hat vor dem Titriren krystallinischen kohlensauren Kalk als Niederschlag und Aetzkalk in Lösung. Neutralisirt man den überschüssigen Aetzkalk mit Oxalsäure, so treten nur frischgefällter oxalsaurer Kalk und kohlensaurer Kalk in Berührung, die keine Action auf einander auszuüben vermögen. Erzeugt man hingegen neutrale oxalsaure Bittererde, Natron etc. und bringt sie mit krystallinischem kohlensauren Kalke in Wasser suspendirt zusammen, so entsteht sofort eine Flüssigkeit, welche deutlich alkalische Reaction zeigt, wenn man einen Tropfen auf einen Streifen Curcumapapier*) legt.

Um diese Zersetzung des kohlensauren Kalks durch in Wasser lösliche oxalsaure Salze zu verhindern, genügt es, dem Kalkwasser neutrales Chlorcalcium beizumischen. In diesem Falle setzen sich beim Titriren die oxalsauren Alkalien sofort mit dem gelösten Chlorcalcium zu oxalsaurem Kalke und den entsprechenden Chlormetallen um, die nicht alkalisch wie die kohlensauren Salze, sondern neutral reagiren.

Die Gegenwart von Bittererde in unseren Trinkwässern erfordert eine weitere Rücksicht. Mischt man Kalkwasser mit einem bittersalzhaltigen Wasser, so entsteht bekanntlich ein Niederschlag von Bittererdehydrat, welches in überschüssigem Kalkwasser so gut wie unlöslich ist. Erst wenn der Kalk beim Titriren neutralisirt ist, fängt das Bittererdehydrat sich langsam zu lösen an. Es ist sehr schwierig und zeitraubend, die im Niederschlage vorhandene Bittererde mit Oxalsäure genau zu neutralisiren. *Um diesen Niederschlag von Bittererdehydrat durch Kalkwasser zu verhindern, genügt es, dem zu prüfenden Wasser eine sehr*

---

*) Zur Bereitung eines guten empfindlichen Curcumapapiers muss man ein Fliesspapier verwenden, welches in seiner Asche keinen kohlensauren Kalk hinterlässt — am besten gutes sogenanntes schwedisches Filtrirpapier. Dieses Curcumapapier hat eine viel lichtere Farbe, als das mit kalkhaltigem Filtrirpapier bereitete.

geringe Menge eines Ammoniaksalzes, am besten Salmiak, zuzusetzen. Aus diesem Grunde darf man aber in dem Gemenge von kohlensäurehaltigem Wasser und Kalkwasser den Uebergang des kohlensauren Kalkes aus dem amorphen in den krystallinischen Zustand nicht durch Erwärmen beschleunigen, weil ein Verlust an Ammoniak zu besorgen wäre, sondern man muss denselben der Zeit überlassen.

Ich verfahre gewöhnlich so:

In einen Glaskolben, dessen Oeffnung mit einem Pfropfe gut verschliessbar ist, werden mit einer Pipette 100 C.C. Brunnenwasser gemessen. Diesem füge ich 3 C.C. einer neutralen nahezu gesättigten Chlorcalcium- und 2 C.C. einer gesättigten Salmiaklösung bei. Sodann werden 45 C.C. Kalkwasser von bekanntem Gehalt hinzugebracht, der Kolben mit einem guten Kautschukpfropfe verschlossen, umgeschüttelt und 12 Stunden der Ruhe überlassen. — Der flüssige Inhalt des Kolbens beträgt somit 150 C.C. Von diesen nehme ich mit einer Pippette 50 C.C. heraus (die Flüssigkeit ist stets vollkommen klar), und titrire sie mit der Normaloxalsäure (1 C.C. Lösung = 1 Milligrm. Kohlensäure). Zur Titrirung der ganzen Menge braucht man natürlich 3 Mal so viel Oxalsäure als für 50 C.C. Am besten untersucht man 2 Mal 50 C.C. Der erste Versuch kann nie scharf ausfallen, weil man den Gehalt selbst nicht beiläufig kennt, und in der Regel aus Ungeduld über den Punkt der Neutralität hinaus kommt. Titrirt man aber nur Cubikcentimeterweise vorwärts, so erhält man den Gehalt beim ersten Versuche jedenfalls auf 1 Milligrm. Kohlensäure genau. Untersucht man nun neuerdings 50 C.C., so kann man sich gleich der gefundenen Grenze nähern und mit Hülfe eines Erdmann'schen Schwimmers auf $\frac{1}{10}$ Milligrm. Kohlensäure genau titriren. Das zweite Resultat, was entschieden das schärfere ist, legt man der Rechnung für die ganze Mischung zu Grunde.

Beispiel.

100 C.C. Brunnenwasser mit 3 C.C. Chlorcalcium- und 2 C.C. Salmiaklösung.

45 C.C. Kalkwasser, welches 42,3 C.C. Norm säurelösung zur Sättigung fordert,

50 C.C. der Mischung erfordern nach 12 stün Stehen 9,1 C.C. zur Sättigung, 150 hätten somit 27, erfordert.

Es waren somit (42,3 minus 27,3) 15 Milligrm. K säure an das zugesetzte Kalkwasser getreten. 10 Wasser enthalten somit 15 Milligrm. (= 7½ C.C.) Kohlensäure.

Ich finde hier Gelegenheit mich darüber auszuspr was man bei Wasseranalysen gewöhnlich als freie K säure aufführt. Man rechnet gewöhnlich von der denen Gesammtmenge Kohlensäure so viel als frei die gefundenen *einfach*-kohlensauren Salze nicht ent manchmal rechnet man auch diejenige Menge al Kohlensäure, welche aus dem Wasser durch lä Kochen entbunden werden kann. Meine Methode Resultate im ersteren Sinne. Dabei ist jedoch ni vergessen, dass ein Theil dieser freien Kohlensäure eigentlich gebundene Kohlensäure ist in der Form d kohlensaurer Salze. Streng genommen sollte ma diejenige Menge als freie Kohlensäure rechnen, mit keiner metallischen Basis in Beziehung steht, nur vom Wasser absorbirt ist. Das Kalkwasser uns ein Mittel ab, auch noch diese Unterscheidu wenigstens sehr annähernd — zu machen. Ein Beispie das Nähere erläutern. Ich habe ein destillirtes W welchem ich so viel Kohlensäure beigefügt habe, d in 100 C.C. 15 Milligrm. enthält. Auf der anderen habe ich ein Brunnenwasser (z. B. aus kalkhaltigem B welches nach der eben beschriebenen Methode glei in 100 C.C. 15 Milligrm. Kohlensäure zeigt. Das e (das destillirte) Wasser enthält ohne Widerrede die lensäure im freien Zustande, das zweite Wasser kan möglicher Weise gar keine freie Kohlensäure im stren Sinne enthalten, es kann die gefundene Menge le doppelt-kohlensauren Salzen (z. B. doppelt-kohlens Kalke) angehören. Das Kalkwasser lässt dieses auc den. Die doppelt-kohlensauren Salze in wässriger L

reagiren vollkommen neutral. Zeigen sie alkalische Reaction, so rührt das von einem Verluste an Kohlensäure, von einer Beimengung von einfach- oder anderthalb-kohlensaurem Salze her. Jedenfalls reagirt der in Wasser gelöste doppelt-kohlensaure Kalk nicht sauer, wie die Kohlensäure, sondern vollkommen neutral. Zu 100 C.C. des eben erwähnten kohlensäurehaltigen destillirten Wassers kann ich noch 6 bis 6½ C.C. Kalkwasser setzen, ehe ein herausgenommener Tropfen auf empfindlichem Curcumapapier sofort einen deutlichen braunen Ring zeigt, während sich dieser bei dem Brunnenwasser, welches doch die gleiche Menge sogenannter freier Kohlensäure enthält, schon nach Zusatz von 1 C.C. Kalkwasser zeigen kann. Im letzteren Falle ist die Kohlensäure mit einem kohlensauren Salze zu doppelt-kohlensaurem Salze (z. B. doppelt-kohlensaurem Kalke) vereiniget. Ein Wasser, welches wirklich freie Kohlensäure enthält, muss einen proportionalen Zusatz von Kalkwasser vertragen, ehe es eine alkalische Reaction zeigt. Letztere wird eintreten, sobald so viel Kalkwasser zugesetzt ist, dass die Kohlensäure nicht mehr ausreicht, doppelt-kohlensauren Kalk zu bilden; denn der frischentstandene kohlensaure Kalk ist in Wasser löslich und reagirt deutlich alkalisch. Die Menge Kalkwasser, die man bis zur alkalischen Reaction zusetzen muss, auf doppelt-kohlensauren Kalk berechnet, giebt den Maasstab für die freie Kohlensäure im strengeren Sinne. Diese Bestimmungen fallen allerdings nicht mit der grossen Schärfe aus, wie die der Gesammtmenge der freien Kohlensäure im gewöhnlichen Sinne, aber ich kenne doch keine schärfere. Die Reaction leidet nämlich an dem Mangel, dass ein Tropfen einer Lösung von neutralem doppelt-kohlensauren Kalke auf Curcumapapier verdunstet, Kohlensäure entweichen lässt, und anfangs amorphen kohlensauren Kalk theilweise absetzt, so dass nach kurzer Zeit ein schwacher bräunlicher Ring sichtbar wird. Einige Uebung lässt aber bald diese Reaction von der momentan auftretenden des gelösten einfach-kohlensauren oder gar des Aetzkalkes mit hinlänglicher Bestimmtheit unterscheiden.

Hat man sehr kohlensäurereiche Wässer (Säuerlinge) zu untersuchen, so droht durch das Perlen derselben nicht nur Verlust an Kohlensäure, sondern sie lassen sich auch nicht gut mit Pipetten messen, da die Luftblasen nicht aus ihnen zu entfernen sind. In solchen Fällen verdünnt man das kohlensäurereiche Wasser mit ausgekochtem destillirten Wasser, bis es nicht mehr perlt und mit Pipetten gemessen werden kann. Bei Selterswasser z. B. wählt man einen Kolben, der bis zu einer Marke am Halse 300 C.C. fasst, misst in den Kolben 200 C.C. kohlensäurefreies destillirtes Wasser und lässt durch eine Glasröhre, die auf dem Boden des Kolbens mündet, so viel von dem Säuerlinge fliessen, bis das Ganze 300 C.C. beträgt. Diese Mischung, die also nur $\frac{1}{3}$ der Kohlensäure des zu untersuchenden Wassers hat, verwendet man dann zu den Titrirungen.

VI.

Ueber den Respirations- und Perspirationsapparat im physiologischen Institute zu München.

Von

Prof. Dr. **Pettenkofer.**

(Aus d. Sitzungsber. d. Königl. Acad. d. Wissensch. zu München.)

Um die Mengen der Kohlensäure und des Wassers zu bestimmen, welche durch Haut und Lunge ausgeschieden werden, hat man mancherlei Wege eingeschlagen, die Methoden und die Resultate von Scharling, Vierordt, Valentin und Brunner, Regnault und Reiset, von Smith und Anderen sind jedem Physiologen und Chemiker hinlänglich bekannt. Was an allen bisherigen Methoden, die auf Menschen und grössere Thiere anwendbar waren, auszusetzen war, betrifft wesentlich zwei Um-

stände, dass nämlich der Grad der Genauigkeit der Methoden nicht durch Controlversuche mit bekannten Mengen Kohlensäure ermittelt worden, und dann dass die Menschen und Thiere unter mehr oder minder ungewohnten oder lästigen und somit nicht natürlichen Bedingungen bei den Versuchen zu athmen gezwungen waren. Schon seit Jahren beschäftigte mich der Gedanke, wie man es denn anzustellen habe, um die Kohlensäure, die ein in freier Luft, ohne Vermittelung irgend eines Apparates athmender und frei sich bewegender Mensch entwickelt, mit hinreichender Schärfe zu bestimmen. Die Untersuchungen von Bischoff und Voit über die Ernährung des Fleischfressers haben darauf hingeführt, dass die durch Haut und Lungen entweichende Kohlensäure nicht aus der Kohlenstoffdifferenz zwischen Einnahme durch die Nahrung und Ausgabe durch Harn und Koth unter Berücksichtigung des Körpergewichtes mit Sicherheit berechnet werden kann, weil durch Haut und Lungen zwei Unbekannte (Kohlensäure und Wasser) zugleich und in wechselnden Verhältnissen entweichen. Da nun die Nothwendigkeit vorlag, wenigstens *eine* der beiden Grössen direct zu bestimmen, so ging ich wieder an die gesuchte Lösung der Aufgabe. Bald sah ich ein, dass sie nur auf dem Wege gelingen kann, dass man einen Luftstrom von gemessener und constanter Stärke über einen Menschen führt und die Zunahme dieses Luftstromes an Kohlensäure und Wasser bestimmt.

Als ein Vorbild drängte sich mir alsbald etwas Aehnliches wie ein Zimmerofen auf. So lange der Kamin zieht, geht kein Rauch zu den Fugen und der Thüre des Ofens heraus, sondern es drückt die Luft von aussen allseitig in den Ofen hinein, um nach dem Kamine zu gelangen. Wenn in dem Rohre, welches den Rauch vom Ofen nach dem Kamine führt, eine genaue Messung der in ihm sich bewegenden Luftmenge möglich ist, wenn ferner die Zusammensetzung der in den Ofen ein- und aus demselben austretenden Luft an einem Bruchtheile derselben mit Genauigkeit ermittelt werden kann, so hat man alle Factoren in der Hand, welche man braucht zu bestimmen, was sich bei der Verbrennung im Ofen dem Luftstrome beimischt.

Ich arbeitete ein Project aus, wo in einem grösseren Zimmer die Stelle des Ofens ein kleines Zimmer aus Eisenblech vertritt, das ich Salon nennen will, von 8 Fuss bayerisch Raum nach allen Seiten, mit einer eisernen Thüre, mit Oberlicht und Seitenfenstern. Die Fenster sollten möglichst luftdicht eingekittet und die Wände und die Decke möglichst luftdicht genietet werden. Die Thüre bekam bewegliche Oeffnungen, um der Luft den Eintritt auch an anderen Punkten als den Fugen der Thüre nach Bedürfniss zu ermöglichen. Auf der der Thüre entgegengesetzten Seite gehen zwei Oeffnungen, eine unten die andere oben in zwei Rohrleitungen ausserhalb des kleinen Zimmers in ein einziges weiteres Rohr über, in welchem die Luft nach demjenigen Theile des Apparates strömt, welcher die Function des Zugkamines hat. Dieser Theil, welcher in einem anderen Raume des Hauses als der ist, in dem das eiserne Zimmer steht, aufgestellt werden konnte, besteht aus zwei Saugcylindern mit Klappenventilen, die in beliebiger Hubhöhe von einem starken Uhrwerke gleichmässig bewegt werden. Das fallende Gewicht des Uhrwerkes wird von einer kleinen Dampfmaschine jeden Augenblick beständig wieder in dem Maasse aufgezogen, als es sinkt. Hierdurch lässt sich eine beliebige constante Strömung der Luft durch die Thüre des eisernen Zimmers nach den Saugcylindern erhalten. Die Luft kann aber nicht nach den Saugcylindern gelangen, ohne zuvor durch einen continuirlich wirkenden Messapparat zu gehen. Für diesen Zweck habe ich eine grosse Gasuhr oder Stationsgasmesser gewählt, und zwar von einer Dimension, dass 3000 engl. Cubikfuss in der Stunde noch genau damit gemessen werden können *).

Um einen Bruchtheil der durch die Oeffnungen der Thüre und sonstige etwaige Undichtigkeiten des Apparatzimmer ein- und durch das vereinigte Rohr aus demselben

---

*) Bei Ausarbeitung der verschiedenen mechanischen Details hat mich mein Freund L. A. Riedinger und dessen technischer Director der Maschinenfabrik in Augsburg, Herr Stotz in ebenso theilnehmender als erspriesslicher Weise unterstützt.

nach der Gasuhr abströmenden Luft zu untersuchen und aus der gefundenen Differenz im Wasser- und Kohlensäuregehalte die im Apparat hinzugekommenen Mengen berechnen zu können, sind zwei Aspiratoren thätig, die gleichmässig jeder einen stets gleichen aliquoten Theil Luft ansaugen. Das Wasser der Luft wird auf bekannte Weise durch Schwefelsäure absorbirt und gewogen, die Kohlensäure wird dadurch bestimmt, dass die Luft in feinen Bläschen durch eine bestimmte Menge Kalkwasser von bekanntem Gehalte gesogen und das Kalkwasser zuletzt wieder auf seinen Gehalt an Aetzkalk durch Titriren mit verdünnter Oxalsäure untersucht wird, ganz ähnlich wie ich es schon bei anderer Gelegenheit angegeben habe.

Um von der im eisernen Zimmer (Salon) des Apparates zurückbleibenden Luft zuletzt eine Probe nehmen zu können, wird mit dem Abzugsrohre eine Saug- und Druckpumpe in Verbindung gesetzt, mit deren Hülfe Flaschen von 6 bis 8 Litern Inhalt mit Luft gefüllt und diese mit Kalkwasser auf ihren Kohlensäuregehalt geprüft werden kann. Die nämliche Pumpe dient auch dazu, um während eines Versuches die Schwankungen der Kohlensäure im Luftstrome zu verschiedenen beliebigen Zeiten kennen zu lernen. Hierbei ist eine Einrichtung getroffen, welche gestattet, beliebig viele und beliebig grosse Proben zu nehmen, ohne einen Verlust an Luft für die Messung des ganzen Stromes zu erleiden. Man verbindet nämlich mit der Pumpe luftdicht eine Flasche, und ersetzt deren Luft durch längeres Pumpen vollständig durch Luft aus dem Abzugsrohre. Die aus der Flasche fortgedrückte Luft lässt man nicht ins Freie entweichen, sondern führt sie in einem Kautschukrohr wieder in den Strom, der nach der Gasuhr geht, an der Stelle natürlich, wo die Bestimmungen der Kohlensäure nicht mehr davon afficirt werden können, hinein; man stellt also eine Flasche mit beliebiger Luft unter, und nimmt eine Flasche mit Luft aus dem Apparate dafür weg.

Damit der Luftstrom aus dem grossen Gasmesser kein Wasser durch Verdunstung entführen kann, geht die

Luft, ehe sie in den Gasmesser eintrirt, zuvor durch einer stehenden Cylinder, der mit feucht zu haltenden Bim steinstücken gefüllt ist.

Wo die Luft aus diesem Befeuchtungsapparate aus tritt, ist im Rohre ein Psychrometer angebraeht, um di Temperatur und die Feuchtigkeit der Luft ersehen zı können, mit welcher sie in die Gasuhr eintritt und ge messen wird. Ebenso ist in der Leitung vor dem Be feuchtungsapparate ein Psychrometer und mehrere Röhren ansätze zum Herausnehmen von Luftproben u. s. w. an gebracht.

Nachdem ich mein ausgearbeitetes Project dem Prä sidenten der Academie Baron v. Liebig und einigen an deren Fachgenossen mitgetheilt, wendete ich mich an di naturwissenschaftlich-technische Commission der Academie Auf einen von derselben erstatteten Bericht, dem genau Kostenvoranschläge beilagen, bewilligte Seine Majestä aus seiner Privatcasse die Summe von 4000 fl. zur Her stellung dieses Respirationsapparates. Ich folge nur den Zuge des Herzens und dem Gefühl der Pflicht Aller, wel chen die Physiologie des Stoffwechsels wichtig erscheint wenn ich bei der Gelegenheit, wo ich der Academie di erste Mittheilung von dem nun vollendeten und erprobten Apparate mache, den tiefgefühltesten Dank gegen Sein Majestät den König Max II. von Bayern, den grossmüthi gen Beschützer und einsichtsvollen Beförderer der Wissen schaften ausspreche.

Der ganze Apparat wurde diesen Winter über auf gestellt; seit Mai habe ich mich mit seiner Prüfung i jeder Hinsicht befasst, und kann nun ihn selbst und di dabei in Anwendung kommenden Untersuchungsmethode als fertig und zweckmässig erklären. Worauf zuletz Alles ankam, war der Nachweis, dass die im Salon de Apparates entwickelten Mengen Kohlensäure wirklich mi der erforderlichen Genauigkeit wieder gefunden und be stimmt werden können, eine Controle, welche bei alle bisherigen Respirationsapparaten unterblieben ist. — Nach dem ich durch mancherlei Versuche alle Einflüsse de Apparates und der Methoden auf die Genauigkeit des Re

states kennen gelernt hatte, wählte ich eine gute Sorte Stearinkerzen, und bestimmte ihren Kohlenstoffgehalt durch Elementaranalyse. Sie lieferten nach drei gut übereinstimmenden Verbrennungen, wozu das Material stets von einer anderen Kerze genommen war, auf 100 Gewichtstheile im Mittel 291 Gewichtstheile Kohlensäure, so dass man auf 1 Grm. Stearin 1484 C.C. Kohlensäure rechnen kann, das Gewicht eines Liters Kohlensäure bei 0° C. und 760 Mm. Quecksilberdruck zu 1,987 Grm. genommen. Wenn die Saugcylinder des Apparates und gleichzeitig die Aspiratoren für Analyse der Luft im Gange waren, wurde im Salon eine gewogene Kerze von aussen angezündet, und bevor man den Versuch beendigen wollte, von aussen auch wieder ausgelöscht und später gewogen.

Die durch Verbrennung der Kerze gebildete Kohlensäure muss sich theils in der durch die grosse Gasuhr gegangenen Luft und theils in der im Salon zurückbleibenden finden. Der Kohlensäuregehalt der durch die Gasuhr gegangenen Luft wird ermittelt, indem man, wie schon erwähnt, so lange die Luft strömt und gemessen wird, aus dem Strome vom Salon nach der Gasuhr ohne Unterbrechung einen stets gleichen aliquoten Theil (in der Minute etwa 100 C.C.) durch Kalkwasser gehen lässt. Den Kohlensäuregehalt der im Salon zurückbleibenden Luft bestimmt man auf die Weise, dass man nach gehöriger Mischung der Luftschichten in demselben durch einen von aussen bewegten Fächer mit der Pumpe am Abzugsrohre zwei oder mehrere Flaschen von 6—8 Litern Inhalt füllt mit Kakwasser untersucht und auf den bekannten Cubikinhalt des Salons berechnet. Erst nachdem diese Flaschen gefüllt sind, darf man den Salon betreten, um die Kerze herauszunehmen und zu wägen.

Da die durch die Gasuhr gegangene und im Salon zurückgebliebene Luft aber nicht blos die Kohlensäure enthält, welche von der im Salon verbrannten Kerze herstammt, sondern auch jenen Theil, welchen die Luft bereits enthielt, als sie von aussen in den Salon einströmte, so muss der Kohlensäuregehalt der einströmenden Luft in Abzug gebracht werden. Dieser wird aus dem Versuche

bekannt, bei welchem die einströmende Luft auf g gleiche Weise und in möglichst gleicher Menge aspi und untersucht wird, wie die abströmende. — Man rech somit nur mit der Differenz im Kohlensäuregehalte z schen innen und aussen, und gerade dieses macht Bestimmungen exact, weil alle constanten Fehler der I thode dadurch eliminirt werden.

Selbstverständlich ist, dass alle gemessenen L mengen unter Berücksichtigung der Tension des Wass dampfes, der Temperatur und des Luftdruckes auf übliche Normale reducirt werden.

Ich wage nicht die Aufmerksamkeit der Classe alle nöthigen Einzelheiten des Apparates oder eines V suches in Anspruch zu nehmen, ich muss diese und i Begründung einer längeren Abhandlung in den Schrif der technischen Commission versparen und erlaube hier nur noch die Resultate dreier quantitativer Versu summarisch mitzutheilen.

I.

Während eines Versuches, der 184 Minuten daue verbrannten 25,210 Grm. einer Stearinkerze, wodu 36,921 Liter Kohlensäure entstehen mussten. Während Versuchsdauer gingen 49722 Liter Luft durch die Gas Aus der Differenz im Kohlensäuregehalte dieser Luft der von aussen in den Apparat einströmenden ergal sich hierfür 31,623 Liter Kohlensäure. Auf den Rückst im Salon kamen noch 5,922 Liter Kohlensäure. Es wur somit 0,6 Liter oder 1¼ p.C. zu viel gefunden.

II.

Der Versuch dauerte 215 Minuten, es verbrann 33,776 Grm. Stearinkerze, was 49,510 Litern Kohlensä entspricht. Durch die Gasuhr gingen 58554 Liter I mit 41,690 Litern Kohlensäure; im Salon blieben 8,(Liter Kohlensäure. Es wurden somit 0,19 Liter oder 0,4 p.C. zu viel gefunden.

III.

Der Versuch dauerte 188 Minuten, es verbrannten 27,513 Grm. Stearinkerze, was 40,298 Litern Kohlensäure entspricht. Durch die Gasuhr gingen 50680 Liter Luft mit 33,347 Litern Kohlensäure, im Salon waren noch 7,328 Liter Kohlensäure geblieben. Es wurden somit 0,277 Liter oder 0,6 p.C. zu viel gefunden.

Man sieht, dass das Ergebniss der Versuche sehr nahe mit der Theorie zusammenstimmt, besser sogar, als man es bei den grossen Dimensionen des Apparates und der grossen Verdünnung der Kohlensäure im Voraus erwarten möchte. Die Genauigkeit ist jedenfalls vollkommen genügend für den Zweck, und durch andere Versuche habe ich die Ueberzeugung gewonnen, dass die wesentliche Quelle der noch vorhandenen geringen Unsicherheit die Bestimmung der im Salon zurückbleibenden Kohlensäure ist, welche nicht mit der wünschenswerthen Schärfe ausgeführt werden kann. Wenn die im Salon zurückbleibende Kohlensäure mehr als ¼ der Menge beträgt, welche in dem durch die Gasuhr gegangenen Strome enthalten ist, so wird die Unsicherheit im Ganzen schon sehr merklich, sie kann bei ⅓ und darüber, selbst 7 und 8 p.C. betragen. Als Beleg führe ich noch zwei mit diesem Fehler behaftete Versuche an:

a) Der Versuch dauerte 157 Minuten, es verbrannten 21,485 Grm. Stearinkerze, was 31,465 Litern Kohlensäure entspricht. Durch die Gasuhr gingen 42862 Liter Luft mit 21,56 Litern Kohlensäure, im Salon blieben noch 7,57 Liter Kohlensäure. Es wurden somit 1,82 Liter oder 5¾ p.C. zu viel gefunden.

b) Der Versuch dauerte 108 Minuten, es verbrannten 16,129 Grm. Stearinkerze, was 23,621 Litern Kohlensäure entspricht. Durch die Gasuhr gingen 29626 Liter Luft mit 15,02 Litern Kohlensäure, im Salon blieben 6,73 Liter Kohlensäure. Es wurden somit 1,87 Liter Kohlensäure oder 8 p.C. zu wenig gefunden.

Auf diese und noch andere Versuche gestützt ka ich mit Sicherheit annehmen, dass bei einer Dauer (Versuches, wo mehr als $\frac{7}{8}$ der entwickelten Kohlensä in den Luftstrom zwischen Salon und Gasuhr übergel keine grösseren Unsicherheiten als 1, höchstens 2 p.C. befürchten sind. Da bei Versuchen mit Menschen ι Thieren die Dauer auf 12 und 24 Stunden ausgede werden kann, so ist die Hoffnung nicht ungegründet, d man noch eine grössere Schärfe erreichen wird. Ich hä gern einen Controlversuch mit Kerzen 24 Stunden la fortgesetzt, die Aspiratoren zur Untersuchung der L die mir gegenwärtig zu Gebote stehen, functioniren a nur 5 Stunden lang ohne Unterbrechung. — Diesem Man wird binnen Kurzem durch einen kleinen Pumpappa abgeholfen sein, welcher mit den grossen Saugcylind im Maschinenhause verbunden, so lange einen beliebi stets gleichen Theil der Luft innerhalb und ausserh des Apparates zur Untersuchung bringen wird, als Luftstrom im Gange bleibt, das heisst, so lange überha ein Versuch dauert.

Am Schlusse erlaube ich mir noch besonders herv zuheben, dass der Respirations- und Perspirationsappa im physiologischen Institut dahier der erste ist, in welch ein Befinden unter normalen Umständen möglich Menschen können ebenso darin leben, wie in einem g gelüfteten Wohnzimmer, worin sie sich frei bewegen, beiten, essen und schlafen können, wie sie es sonst wohnt sind. Durch ein bewegliches Fenster an der Tl des Salons können Speisen und andere Dinge ein u ausgebracht werden, ohne dass man zu befürchten hat, d Versuch zu stören, gerade so unbedenklich als man einem Zimmerchen — vorausgesetzt, dass der Zug Kamine in Ordnung ist, die Ofenthüre aufmacht, um na zuschüren, oder Asche auszuziehen, ohne dass Rau herausschlägt. Der ausserhalb des Salons Befindlicl einen Versuch Beaufsichtigende stört durch seine Res ration etc. nicht im Mindesten das Resultat; denn d Kohlensäuregehalt der in den Salon einströmenden L wird ja fortwährend durch einen von den beiden Unt

suchungsapparaten controlirt und kann somit in Abzug gebracht werden. Ich habe nie Bedenken getragen, Cigarren zu rauchen, während ein Controlversuch im Gange war, oder Besuche zu empfangen, welche gleichfalls rauchten u. s. f., ich wusste ja, dass die Veränderungen der Luft ausserhalb des Salons ganz auf gleiche Weise und mit derselben Exactheit ermittelt werden, wie die Veränderungen im Salon; da man nur mit der Differenz rechnet, ist es gleichgültig, ob diese grösser oder kleiner ist, wenn sie überhaupt nur mit Sicherheit bestimmt werden kann.

Bei den Controlversuchen mit Kerzen habe ich bisher einen Luftwechsel von etwas mehr als 11 englischen Cubikfuss (circa 314 Litern) per Minute angewendet. In den Salon, der etwas über 12000 Liter fasste, strömte somit in einer Stunde weit mehr als sein eigener Inhalt frische Luft ein. Durch Vergrösserung der Hubhöhe der Saugcylinder, welche von der Maschine bewegt werden, kann der Luftwechsel noch um das Vierfache verstärkt werden, ohne dass dadurch im Geringsten ein fühlbarer Luftzug im Salon wahrgenommen wird, ausgenommen in unmittelbarer Nähe (4 bis 6 Zoll) an den Einströmöffnungen der Salonthüre. Diesen Oeffnungen gegenüber ist der Querschnitt des Salons doch ein so bedeutender, dass die Geschwindigkeit der Luftbewegung im Salon selbst eine unfühlbare werden muss, wenn sie auch unmittelbar an den engen Oeffnungen gefühlt wird. Selbst bei der grössten Hubhöhe der Saugcylinder, die einer Ventilation von 3000 englischen Cubikfuss in der Stunde entspricht, brennt ein Licht in der Mitte des Salons noch vollkommen ruhig.

Dass an den Oeffnungen der Salonthüre die Geschwindigkeit der eintretenden Luft grösser ist als die Geschwindigkeit der Diffusion, mit anderen Worten, dass kein Verlust an Kohlensäure durch Diffusion zu befürchten ist, wurde einfach dadurch constatirt, dass während die Maschine im Gang war, im Salon ein penetrant riechender Rauch erzeugt und beobachtet wurde, ob an den Fugen der Thür von aussen der Geruch bemerklich würde.

Nachdem dieser Versuch wiederholt mit negativem Resultate gemacht worden war, konnte man schon a priori beruhigt sein, dass keine im Salon entwickelte Kohlensäure verloren gehen kann, was auch die quantitativen Bestimmungen vollkommen bestätigen.

Ich habe die Ueberzeugung gewonnen, dass mit diesem Apparate alle Fragen der Thier- und Pflanzenphysiologie, so weit sie sich auf eine Vermehrung oder Verminderung der Kohlensäure und des Wassers in der Luft beziehen, auf exacte Weise und unter ganz natürlichen Umständen beantwortet werden können.

VII.

Eigenthümliche Reaction der Untersalpetersäure gegenüber dem Kupferoxydul.

Von

E. Lenssen.

Bekanntlich geben die Eisenoxydulsalze mit einzelnen Oxyden des Stickstoffs eine sonderbare Farbenreaction. Man hat angenommen, dass das Eisenoxydul mit dem Stickoxyd zu einer tiefschwarzen Verbindung zusammentrete. Ich beobachtete an dem Kupferoxydul ein ganz ähnliches Verhalten. — Versetzt man die ziemlich verdünnte, stark mit Salzsäure versetzte Lösung des Kupferchlorürs (erhalten durch Kochen von metallischem Kupfer mit rauchender Salzsäure) mit einem Tropfen rother rauchender Salpetersäure, so entsteht eine tief indigoblaue Reaction von prächtiger Farbenintensität. Anstatt der rothen rauchenden Salpetersäure kann man mit gleichem Erfolge eine Lösung von salpetrigsaurem Kali anwenden. Die Reaction hat jedoch als Reagens auf Kupferoxydul nur einen beschränkten Werth, zumal da bei verdünnten Kupferlösungen dieselbe sich zuletzt mit der blauen Farbe

der Kupferoxydsalze identificirt. Beim Erhitzen, auf Zusatz von Alkali (NH_3, NaO und $NaOCO_2$) wird die Reaction zerstört. Duch Ammon kann man im oberen Theil des Reagensglases die blaue Farbe des Kupferoxydammoniaks erzeugen, während im unteren Theile die indigoblaue Farbe des Cu_2O, NO_4 (?) noch vorhanden ist, beide durch eine wasserhelle Schicht getrennt. — Zur Erkennung der Untersalpetersäure dürfte der Reaction ein grösserer Werth zuerkannt werden. Eine Lösung von Kupferchlorür zeigt noch geringe Mengen von Untersalpetersäure an. Die Reaction muss auch hier in stark salzsaurer Lösung und mit einem gewissen Ueberschuss von Kupferchlorür vorgenommen werden.

Die Salzsäure lässt sich durch starke Schwefelsäure ersetzen: Man mischt 1 Vol. Schwefelsäurehydrat mit 1 Vol. Wasser. Nach dem Erkalten fügt man die Substanz, welche auf Untersalpetersäure geprüft werden soll, in kleiner Menge zu, so dass die Säure dadurch nur unwesentlich verdünnt wird. Ueberschichtet man diese Flüssigkeit nun ganz vorsichtig mit einer salzsauren Kupferchlorürlösung, so entsteht an der Berührungsfläche sofort die blaue Reaction.

Ich habe bei dieser Gelegenheit einige Versuche gemacht, um zu entscheiden, welcher Sauerstoffverbindung des Stickstoffs die Reaction auf Eisen und Kupferoxydulsalze eigentlich zuzuschreiben ist. Peligot giebt an, dass bei den Eisensalzen die schwarze Färbung aus einer Verbindung von 4 Aeq. FeO mit 1 Aeq. NO_2 bestehe. Ich überzeugte mich jedoch bald, dass diess auf einem Irrthum beruhen müsse, denn leitet man reines Stickoxydgas durch eine frisch bereitete Eisenoxydullösung, die durch Kohlensäure von der Atmosphäre abgesperrt ist, so tritt auch nicht die geringste Färbung ein; erst durch Zutritt des atmosphärischen Sauerstoffs, entsteht die braunschwarze Farbenerscheinung, und zwar von oben nach unten in der Flüssigkeit sich fortpflanzend. Ich beobachtete bei dem Kupferchlorür ganz dasselbe.

Meine weiteren Versuche haben mir sodann gezeigt, dass alle Flüssigkeiten, welche Untersalpetersäure enthal-

ten, auch unmittelbar die Reaction mit Eisenoxydul- und Kupferoxydulsalzen erzeugen. Die Untersalpetersäure darf aber vorher nicht mit Wasser verdünnt werden, so dass ein vorhergehendes Zerfallen derselben in NO_2 und NO_5 durchaus nicht stattfinden kann. Es ergiebt sich hieraus auch ein innerer Grund, wesshalb man die Reaction in verdünnten Flüssigkeiten nicht erzeugen kann, und erklärt sich ferner auch die praktische Erfahrung, wesshalb concentrirte Schwefelsäure oder Salzsäure das Eintreten der Reaction erleichtern, indem diese Säuren bekanntlich das Entmischen der Untersalpetersäure durch Wasser aufheben oder verzögern.

VIII.
Chemische Notizen.

Von

Alexander Müller.

(No. 1—3 aus *Kgl. Vetensk. Akad. Förhandl.* Stockholm, Novbr. 1859.)

1) Darstellung von Barythydrat mittelst Zinkoxyd.

Die Bereitung von Barythydrat aus Schwefelbaryum mittelst Kupferoxyd ist theuer und im Kleinen beschwerlich; ich habe darum das billige und jetzt überall ziemlich rein käufliche Zinkoxyd statt des Kupferoxyds anzuwenden versucht und befriedigende Resultate erzielt.

Die Arbeit wird wie gewöhnlich ausgeführt, doch halt man einen kleineren Theil der Schwefelbaryumlösung zurück, um damit das Zinkoxyd ausfällen zu können, welches wenn überschüssig zugesetzt, in dem Barytwasser gelöst worden ist.

Vielleicht auch dürfte es gerathen sein, die letzten Antheile Schwefelbaryum durch Kupferoxyd (aus unmittelbar zugesetztem Kupfervitriol) zu zersetzen, da ein Ueber

schuss des letzteren sich durch Blaufärbung der Barytlösung leicht verräth.

Hat sich dem Barytsulfuret durch Oxydation eine thionige Säure beigemischt, so glühe man das daraus dargestellte rohe Barythydrat mit etwas salpetersaurem Baryt und filtrire dann die reine Barytlösung vom gebildeten Sulfat.

2) Umsetzung der Alkalisulfate mit Erdcarbonaten.

Bei Digestion von Erdsulfaten mit Alkalicarbonaten entstehen Erdcarbonate und Alkalisulfate, das Ammoniak macht in so weit eine Ausnahme, als das bei gewöhnlicher Temperatur gebildete Sulfat bei Erwärmung oder Verdunstung mit Erdcarbonaten eine Rückzersetzung erleidet.

Wenn dagegen die Digestion bei Gegenwart freier Kohlensäure in der Kälte vorgenommen wird, bildet sich aus den Erdcarbonaten und Alkalisulfaten immer eine grössere Menge Erdsulfat und Alkalibicarbonat.

Um sich von dieser Reaction zu überzeugen, leite man in ein Gemenge von fein gepulvertem kohlensauren Kalk, schwefelsaurem Alkali und Wasser, freie Kohlensäure, filtrire die Lösung und koche sie ein; man erhält so eine schwache Fällung von kohlensaurem Kalk und eine stark alkalische Lösung von Alkalicarbonat. Bei Anwendung von Ammoniaksulfat muss natürlich die Abdampfung in einer Retorte geschehen und man erhält so kohlensaures Ammoniak im Destillat.

Ich wage keine Behauptung über den Grund genannter Reactionen aufzustellen; man könnte anführen, dass die Summe der Verwandtschaftskräfte incl. der Cohäsion für Erdsulfat und Alkalibicarbonat grösser ist als für Erdcarbonate, Alkalisulfate und freie Kohlensäure, doch wollen wir uns begnügen zu sagen, dass die vorhandenen Agentien das Bestreben haben, die nach ihren eigenthümlichen Anziehungskräften möglichen Combinationen einzugehen und so ein Gleichgewicht derselben herzustellen.

Obwohl eine totale Umsetzung in Erdsulfat und Alkalibicarbonat von mir nicht erreicht worden ist, so scheint mir doch die Reaction von Bedeutung für Geologen und Pflanzenphysiologen, indem sie die Entstehung von kohlensaurem Alkali aus den Sulfaten in der Erde überall erklärt, wo sich kohlensaurer Kalk und kohlensäurehaltiges Wasser findet.

Zumal für die Ernährungslehre der Pflanzen dürfte die Reaction von Wichtigkeit sein, indem sie erklärt, wie Alkalisulfate in den Pflanzenkörper übergehen und zu dessen Bildung beitragen können, ohne die Schwefelsäure mit sich zu nehmen; die Wurzeln haben nur das Bicarbonat zu absorbiren, was im Erdboden fortwährend aus dem Sulfat in fortdauernder Wiederherstellung des zerstörten chemischen Gleichgewichts bereitet wird*).

Es scheint mir ein guter Theil der Wirkung, welche eine Gypsdüngung unter gewissen Umständen ausübt, durch die mitgetheilte Reaction bedingt zu sein, wie ich das bereits vor 5 Jahren in Prof. E. Stöckhardt's Zeitschrift für deutsche Landwirthe ausgesprochen habe, ohne doch die Reaction selbst näher zu berühren.

3) Benutzung des Barythydrats bei Pflanzenaschenanalysen.

Zur Bestimmung der Alkalien in Pflanzenaschen habe ich mich seit einer Reihe von Jahren folgender Methode bedient:

Die salzsaure Lösung der Asche versetzt man mit so viel Schwefelsäure, dass die Alkalien wenigstens zum Theil, die übrigen Basen aber vollständig damit gesättigt werden könnten, bringt fast zur Trockne, nimmt den Rückstand wieder mit Wasser auf und macht das Filtrat durch Barytwasser schwach basisch. Der entstehende Nieder-

*) Ein ähnliches Verhalten als es bei der Zutheilung der Pflanzennährstoffe überhaupt durch die Absorptionskraft der Ackererde statt hat, wo ein Gleichgewicht zwischen Gehalt der Bodenfeuchtigkeit an gelöster und Gehalt der Erde an absorbirter Nahrung sich fortwährend wiederherstellt, wie oft es auch durch die Absorptionskraft der Pflanzenwurzel gestört wird.

schlag wird filtrirt, das Filtrat aber völlig mit Baryt ausgefällt. Man filtrirt abermals und sättigt das Filtrat mit Kohlensäure mit schliesslicher Aufkochung, wodurch man die Alkalien rein als kohlensaure oder salzsaure erhält. Die Reactionen sind einfach: die erste Fällung enthält hauptsächlich die schwächeren Basen und Erdphosphate, nebst etwas Barytphosphat; die zweite Kalk, Magnesia und Barytsulfat, die dritte Barytcarbonat mit Spuren von Kalk und Magnesia. Man ersetzt also die gebräuchlichen Glühungen durch Filtrirung.

Will man alle Bestandtheile in einer Aschenportion bestimmen, so verdampfe man die salzsaure Lösung erst für sich, versetze den wässrigen Auszug des verbleibenden Rückstandes mit Schwefelsäure und verdampfe noch einmal (zur Verjagung frei gewordener Salzsäure), ehe Baryt zugesetzt wird.

4) Bestimmung der Alkalien in Ackererden.

Aus der salzsauren Lösung der Ackererden, welche neben viel Thonerde und Eisenoxyd nur wenig Kalk, Magnesia und Alkalien enthält, finde ich für vortheilhaft, nach Ausfällung der schwachen Basen durch Ammoniak, die salmiakreiche Lösung mit Salpetersäure in einem schwer schmelzbaren Glaskolben bis zur Zerstörung des Ammoniaks zu verkochen, dann in einer Schale erst für sich, darauf mit Oxalsäure zur Trockne zu bringen, gelind zu glühen und den Rückstand mit Wasser wieder aufzunehmen. In Lösung hat man die Alkalien, zum Theil als Carbonate, der Rückstand enthält Kalk, Magnesia und etwas Thonerde, die wie gewöhnlich zu scheiden sind.

Bei Gegenwart von viel Kalk fälle man diesen erst mit Oxalsäure und verfahre dann wie angegeben.

5) Bestimmung der Phosphorsäure in thonerdehaltigen Lösungen von Ackererden und Aschen.

Die salzsaure Lösung (nach Entfernung der Kieselsäure eventualiter Schwefelsäure) wird in eine essigsaure

verwandelt und wenn nöthig mit ausreichendem Zuss von essigsaurem Eisenoxyd (bis zur Rothfärbung der L sung), bis zur Entfärbung gekocht und warm filtrirt. D Niederschlag enthält alles Eisen und alle Phosphorsäu mit mehr oder weniger Thonerde, ein Theil der letzter bleibt in Lösung und wird wie gewöhnlich von den üb gen Basen getrennt..

Im Eisenniederschlag bestimmt man das Eisen dur Titrirung, die Phosphorsäure mit molybdänsaurem Amm niak und berechnet die Thonerde aus dem Verlust.

Was die Vollständigkeit der Phosphorsäureabscheidu aus thonerdehaltiger essigsaurer Lösung betrifft, hat me Assistent, Dr. Eisenstuck, einige Versuche angeste Bei Mischungen von 1 Atom Eisenoxyd, 1 Atom Phosph säure und $2\frac{1}{2}$ Atom Thonerde, von 1 Atom Eisenox $\frac{1}{10}$ Atom Phosphorsäure und $2\frac{1}{2}$ Atom Thonerde, sow endlich von 1 Atom Eisenoxyd, 1 Atom Phosphorsäu und $\frac{1}{5}$ Atom Thonerde konnte E. im Filtrat von dem a essigsaurer Lösung kochend erzeugten Niederschlag Ph phorsäure nicht auffinden.

IX.

Kleine chemische Notizen.

Von

J. G. Gentele.

1) Darstellung von Natronalaunen.

Den Chromoxydnatronalaun und den Eisenoxydnatro alaun kann man auf folgende Weise krystallisirt erhalte Man löst 1 Aeq. Alaunerdenatronalaun in wenig Wass auf, ebenso 1 Aeq. Chromoxydkalialaun in viel kalte Wasser, ohne alle Anwendung von Wärme. Man ve einigt alsdann beide Lösungen. Es fällt sogleich ein Th gewöhnlicher blassröthlich gefärbter Kalialaun herau

ein anderer Theil setzt sich bei freiwilligem Abdunsten der Flüssigkeit in grossen Krystallen ab. Wenn die Flüssigkeit durch freiwilliges Verdunsten nur noch einen kleinen Raum einnimmt, giesst man eine Schicht Alkohol darüber ohne sie zu mischen, und setzt in einen kalten Raum, worauf nach einiger Zeit der Natronchromalaun in Oktaëdern anschiesst. Der Vorgang ist:

$$Cr_2O_3, 3SO_3 + KO, SO_3 + 24HO +$$
$$+ Al_2O_3, 3SO_3 + NaO, SO_3 + 24HO =$$
$$Al_2O_3, 3SO_3 + KO, SO_3 + 24HO +$$
$$+ Cr_2O_3, 3SO_3 + NaO, SO_3 + 24HO,$$

also doppelte Affinität zwischen Salzen.

Der Natronchomalaun ist nicht roth wie der Kalichromalaun, sondern grün. Er verwittert leicht.

Auf ganz dieselbe Weise erhält man den Natroneisenalaun krystallisirt. Er ist ungefärbt und verwittert ebenfalls.

2) Eigenthümliches Verhalten des Chlors.

Zur Darstellung gewisser Porcellanfarben bedurfte ich eines Quantums Kobaltchlorür und Zinnchlorür. Um ersteres zu erhalten, wurden einige Pfunde Kobaltoxyd $Co_2O_3 + CO$ oder Co_3O_4 mit Salzsäure übergossen, und weil hierbei eine langsame und lästige Chlorgasentwickelung stattfindet, wurde sogleich das nöthige granulirte Zinn zugefügt, um zugleich auch das Zinnchlorür zu erhalten ($Co_3O_4 + Sn + 4HCl = 3CoCl + SnCl + 4HO$.) Indessen zeigte sich in dem in einem Steinkruge enthaltenen Gemische, das in einer Ecke des Laboratoriums stand, eine so starke Chlorentwickelung, dass ich genöthigt war, den Krug auf den Hofraum zu bringen; hier wo die Sonne gerade schien, explodirte jede einzelne aufgestiegene Blase sobald sie an der Oberfläche angelangt war, woraus hervorgeht, dass das Chlor das Zinn nicht angriff; dass das Zinn wie gewöhnlich von HCl unter H-Entwickelung gelöst wurde; dass H und Cl beide im *status nascendi* sich treffend, sich nicht vereinigten aber sogleich unter Mitwirkung des Lichtes.

3) Krystallisirtes mangansaures Natron.

Ein Tiegel mit gepulvertem Braunstein und viel rohem Natronsalpeter wurde in der Muffel eines gutofens einem Brande ausgesetzt (16stündiger steig Erhitzung, die bis zu hellem Rothglühen geht). D schmolzen gewesene Masse war schwarz. Sie wurde lich zerstossen, in einer Porzellanschale geradez Wasser im Sandbade aufgekocht und die grüne L auf einem Glastrichter durch Glaspulver filtrirt, w Rückstand blieb, der das Ansehen von Eisenoxyd hatte. Die concentrirte Flüssigkeit an das Fenst setzt, wo die Temperatur des Nachts unter den G punkt fallen konnte, war morgens über die Hälfte k lisirt. Die Krystalle waren fast farblos, nicht so grünlich wie gefällter Eisenvitriol, hatten die str Form des Glaubersalzes und waren

$$NaO, MnO_3 + 10\,aq.$$

Beim Auflösen in Wasser zersetzen sie sich etwas und die Lösung ist grün. Man kann sie n Ziegelsteinen oder Porcellanbisquit nicht auf Papi trocknen, auf welchem sie sogleich gelbbraun werd

4) Phosphorsaures Kobaltoxydul-Zinkoxyd.

Im Handel kommen unter den Porcellanfarben, auf der Glasur angewendet werden, blaue Farbe wovon die eine Sorte nach dem Aufbrennen stets rothen smalteblauen Ton behält, die andere rein bl Von beiden Arten giebt es dunklere und hellere S Die rein blauen bis Türkisblauen halten stets Zin Ich untersuchte ein sehr dunkles reines Blau von a ordentlicher Schönheit, worin der färbende Besta CoO 15,09, ZnO 18,24 und der Fluss PbO 26,85, SiO Al_2O_3 1,24 (diese letztere zur Kieselerde gehörig machte. Da das Blau fast vollständig ausser der säure in Essigsäure löslich war, so mussten ZnO un an eine Säure gebunden sein. Die Untersuchung dass dieselbe Phosphorsäure war.

Setzt man zu einer Auflösung des gewöhnlichen phosphorsauren Natrons erst schwefelsaures Zinkoxyd, dann schwefelsaures Kobaltoxydul, so entsteht ein erst grüner Niederschlag, der bei weiterem Zusatz von letzterem Salze endlich tief blau wird. Hierbei muss doch eine gewisse Quantität des phosphorsauren Natrons im Ueberschuss bleiben. Die blaue Farbe wird wieder grün, wenn man mehr Zinkvitriol zusetzt und wieder blau bei Zusatz von Kobaltvitriol. Die überstehende Flüssigkeit bleibt roth gefärbt. Der gewaschene Niederschlag ist dunkelblau mit einem Stich ins Rothe, aber nach dem Glühen ist er rein blau und so der Grundstoff zu obiger blauen Farbe.

Die Analyse des bei 30° getrockneten Niederschlags gab:

Zinkoxyd	41,95
Kobaltoxydul	12,97
Phosphorsäure	33,25
Wasser	12,06

wonach die Verbindung ist:

$$3(3ZnO, PO_5 + 3HO) + 3CoO, PO_5 + 3HO,$$ d. h.

eine Verbindung von 3 At. phosphorsaurem Zinkoxyd mit 1 At. phosphorsaurem Kobaltoxyd. Die Phosphorsäure ist mit 3 At. Basis verbunden und ausserdem mit 3 At. HO.

Hierbei ist die eigenthümlich *blaue* Farbe der Verbindung vor dem Glühen merkwürdig. In ganz concentrirter Kalilauge wird ihre Auflösung in Säuren nicht gefällt, sondern man erhält eine dunkelblaue Mischung, aus welcher sich erst beim Verdünnen Kobaltoxydhydrat ausscheidet.

Da in der analysirten Porcellanfarbe das Verhältniss zwischen CoO und ZnO ein anderes ist, so ist es wahrscheinlich, dass ein Theil CoO in freiem Zustande mit dem Fluss zusammengeschmolzen wurde, der andere Theil aber in der besprochenen Verbindung. Die Farbe besteht aus 2 Th. Fluss, aus gleichen Theilen Sand mit Bleioxyd, und aus 1 Th. Farbe, und diese aus 42 Th. obiger phosphorsaurer Verbindung mit 8 Th. Kobaltoxydul.

X.

Notizen.

1) *Verarbeitung von Zinn und Antimon hältigem Gold.*

Auf Grund der Unbrauchbarkeit einer grossen Anzahl Goldbarren zu Münzzwecken hat Warrington eine genaue Untersuchung derselben angestellt (*Chem. News. Nr.* 8 *p.* 92, 1860.)

Die Barren kamen aus Australien und sollten aus Quarzminen gewonnen sein. Sie hatten eine etwas blasser gelbe Farbe als gewöhnlich, waren auf dem Bruch krystallinisch graulichgelb und so brüchig, dass sie nicht ausgewalzt werden konnten. Die Zusammensetzung zweier Proben war in 100 Th.:

Gold	92,40	93,80
Silber	4,60	2,20
Zinn	2,00	1,40
Antimon	—	2,28
Kupfer	0,75	Spuren.
Arsenik	—	

Es muss unentschieden bleiben, ob die Beimengung von Antimon und Zinn dem Golderze angehörten oder durch einen vorläufigen Raffinirprocess hineingekommen waren, da bekanntlich bei letzterem nicht selten das Schwefelantimon Anwendung findet. Inzwischen soll sich auch unmittelbar neben dem auf Quarz brechenden Gold eine beträchtliche Menge Grauspiessglanzerz finden.

Um das für Münzzwecke unbrauchbare Gold zu reinigen versuchte der Verf. eine Oxydation des Zinns und Antimons mittelst Salpeter, aber vergeblich. Dagegen errreichte er seinen Zweck durch Schmelzen mit etwa 10 p.C. Kupferoxyd, wodurch zwar das Gold etwas Kupfer aufnahm, ohne jedoch schlechter zu sein als das Normal-Gold der Münzen. Es ist jedoch zu bemerken, dass diess Schmelzen mit Kupferoxyd nicht in Graphittiegeln ausgeführt werden

darf, widrigenfalls sich das Kupferoxyd auf Kosten des Graphits reducirt und das Gold brüchig bleibt.

---

2) *Die kohlensauren Salze der Thonerde, des Eisenoxyds und Chromoxyds.*

Die zahlreichen und unter einander sehr abweichenden Angaben über die Zusammensetzung jener Salze haben J. Barrat zu neuen Versuchen veranlasst (*Chem. News.* 1860 *Nr.* 10, *p.* 110), in denen er die gefällten Carbonate der drei Basen unter gleichen Bedingungen darstellte und analysirte. Es wurden die Chloride durch kohlensaures Natron, beide in sehr verdünnten Lösungen, gefällt, der Niederschlag auf dem Filter gut ausgewaschen, dann mit Wasser lävigirt und auf dem Filter von Neuem 2 Tage fortgesetzt gewaschen, schliesslich über Schwefelsäure getrocknet.

Die *kohlensaure Thonerde*, so bereitet, enthielt nur 3 p.C. Kohlensäure. Als sie hierauf nochmals im Mörser mit Wasser zerrieben und ausgewaschen wurde, verlor sie die Kohlensäure und bestand nur aus $\bar{\bar{A}}l\dot{H}_3$. Wahrscheinlich rührte der Kohlensäuregehalt von anhängendem Fällungsmittel her.

Das *kohlensaure Chromoxyd* besass die Zusammensetzung $\bar{\bar{C}}r\ddot{C}+4\dot{H}$, welche ihm Wallace und Lefort zutheilen.

Für das lufttrockne *kohlensaure Eisenoxyd* fand der Verf. die Zusammensetzung $\bar{\bar{F}}e_2\ddot{C}+8\dot{H}$, für das bei 100° getrocknete $\bar{\bar{F}}e_2\ddot{C}+4\dot{H}$, übereinstimmend in letzterer Formel mit Wallace.

---

3) *Die Kohlenwasserstoffe des Steinöls.*

Die Producte, welche Eisenstuck (s. dies. Journ. LXXX, 337) aus dem Steinöl dargestellt hatte und deren Zusammensetzung als C_nH_n am wahrscheinlichsten erschien,

hat Uelsmann (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXIV, 279.) einer erneuten Untersuchung unterworfen und ist dabei zu dem Schluss gekommen, dass die Kohlenwasserstoffe nacl der Formel C_nH_{n+2} zusammengesetzt sind. Die Resultat sind hauptsächlich aus der Analyse der Chlorverbindunge gewonnen, welche letztere sowohl mittelst Chlor als aucl mittelst Phosphorchlorid PCl_5 dargestellt wurden.

1) Der Kohlenwasserstoff vom Siedepunkt 135—140 hatte bei + 15° C. spec. Gew. = 0,736. Dampfdichte 4,07—4,24. Zusammensetzung $C_{18}H_{20}$.

2) Der Kohlenwasserstoff von 140—145° Siedepunk hatte bei + 15° C. spec. Gew. = 0,7358. Dampfdichte = 4,58 Zusammensetzung $C_{18}H_{20}$.

3) Das gechlorte Product von 1, dargestellt mittels Phosphorchlorid, hatte in dem bei 175—180° siedende Antheil die Zusammensetzung $C_{36}H_{37}Cl_2$. Ganz eben so war das Product zusammengesetzt, welches aus dem Kohlenwasserstoff 2, durch Behandlung mit Chlor und Wasse erhalten war und bei 200—210° überging. Dagegen bestand das Product aus 2, welches zwischen 170—175 kochte, aus $C_{18}H_{19}Cl$.

4) Durch Behandlung der Chlorproducte mit Natriun erhielt man aus $C_{18}H_{19}Cl$ ein wasserhelles dünnes Oel vo angenehmen Geruch, 0,7405 spec. Gew. bei 14° und 4,3 Dampfdichte, welches die Zusammensetzung $C_{18}H_{18}$ und die Dampfdichte 4,39 besass. Dasselbe ging bei 135—140 über. Ein ganz gleiches Resultat ergab sich bei Behandlung des Productes $C_{36}H_{37}Cl_2$.

5) Wenn die beiden Chlorsubstitute mit weingeistige Kalilösung in zugeschmolzenen Röhren behandelt worden so erhält man aus $C_{18}H_{19}Cl$ ein Oel, dessen bei 130—135 übergehender Antheil aus $C_{18}H_{18}$ besteht. Das höher Destillirende enthält etwas von einer Sauerstoffverbindung die vielleicht aus einem höhern Chlorproducte sich bildete

Das Chlorsubstitut $C_{36}H_{37}Cl_2$ gab eben so behandel ein Oel von hauptsächlich 190—195° Siedepunkt, welche

aus $C_{36}H_{36}Cl_2$ besteht. Wenn diese Verbindung nochmals mit weingeistiger Kalilösung behandelt wurde, so erhielt man ein Chlor und Sauerstoff enthaltendes Oel; wird von dessen Zusammensetzung der Chlorgehalt in Gestalt einer Beimengung als $C_{36}H_{36}Cl_2$ in Abzug gebracht, so repräsentirt der Rest eine Verbindung von der Formel $C_{36}H_{36}O_2$.

6) Bei Einwirkung des Chlors auf den Kohlenwasserstoff 1, entsteht auch ein Product, welches jenseits 210° übergeht und durch mehrmaliges Fractioniren den Siedepunkt 225—230° erhält. Dieses besteht aus $C_{18}H_{18}Cl_2$ und liefert mit weingeistigem Kali einen Kohlenwasserstoff $C_{18}H_{16}$, der ätherisch riecht und zwischen 145—150° siedet.

---

4) *Ueber die Chelidoninsäure.*

Bei Gelegenheit der Darstellung von Chelidonsäure beobachtete Zwenger (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXIV 350) das Vorkommen einer andern Säure im Schöllkraut welche er *Chelidoninsäure* nannte.

Man gewinnt dieselbe, wenn der mit Sodalösung bereitete Extract der frischblühenden Pflanze sammt Wurzeln in der Wärme mit Essigsäure übersättigt und mit Bleizucker gefällt wird. In dem dabei entstehenden Niederschlag scheidet sich die Chelidonsäure ab; das Filtrat davon giebt mit Bleiessig einen schmutzig gelben Niederschlag und dieser enthält das Salz der Chelidoninsäure, welches sich in Ueberschuss von Bleiessig wieder auflöst.

Man zersetzt das unlösliche Bleisalz, in warmem Wasser suspendirt, mittelst Schwefelwasserstoff, dampft das Filtrat im Wasserbad zum Syrup ein und kocht diesen so lange mit Aether aus, als er noch Säure löst. Nach Entfernung des Aethers scheidet sich die Chelidoninsäure in gelblichen Warzen aus, die nur durch Sublimation zwischen zwei Uhrgläsern farblos gemacht werden können.

Aus der wässrigen Lösung krystallisirt die reine
in farblosen harten klinorhrombischen Tafeln von
saurem Geschmack. Leicht löslich in Wasser, A
und Aether. Bei schwachem Erwärmen verbreitet sie
angenehm aromatischen Geruch, bei 195° C. schmil
und beginnt dabei zu sublimiren, stärker erhitzt ve
tigt sie sich ohne Rückstand. Ihr Dampf reizt sehr
zum Husten. Durch Salpetersäure wird sie in Oxa
zersetzt.

Die Zusammensetzung der über Schwefelsäure ge
neten Säure ist $C_{14}H_{11}O_{13}$, in 100 Th.

			Berechnet.
C	42,00	41,87	42,21
H	5,56	5,41	5,52
O	—	—	—

Das Bleisalz, bei 100° getrocknet, hat die Zusan
setzung $C_{14}H_8Pb_3O_{13}$. Es war durch Fällung der
mit Bleiessig bereitet.

Darnach schien die Säure dreibasig zu sein. Sie
scheidet sich von der Chelidonsäure nur durch
Mehrgehalt von 6 Aeq. Wasserstoff. Die daraus sicl
drängende Vermuthung, dass die Chelidoninsäur
Muttersubstanz der Chelidonsäure sei, konnte der
durch Experimente nicht prüfen. Denn die Verarbe
grosser Quantitäten Schöllkraut, welche in den
folgenden Jahren unternommen wurde, lieferte nur
ren von Chelidoninsäure.

XI.
Ueber die gegenseitigen Beziehungen der Atomgewichte.

In einer umfangreichen Abhandlung (*Recherches sur les rapports réciprociques des poids atomiques. Brux.* 1860) hat J. S. Stas die Resultate zehnjähriger mühevoller Arbeit veröffentlicht, welche der erneuten experimentellen Prüfung der schon so oft discutirten Hypothese Prouts gewidmet war. Der Verf. hat ein so grosses Maass von Scharfsinn in seinen Untersuchungsmethoden und von peinlicher Sorgsamkeit in deren Ausführung aufgewendet, um für sich selbst die moralische Ueberzeugung von der Sicherheit seiner Arbeiten zu gewinnen, dass wir den letzteren einen Theil ihres Werthes zu rauben vermeinten, wenn wir in dem nachstehenden Auszug seiner Abhandlung nicht ausführlicher als sonst in Einzelnheiten eingehen würden. Obwohl mehrere der von ihm angewandten Methoden in gleicher Weise auch von früheren Forschern in dieser Richtung benutzt worden sind, so unterscheidet sich doch sein Verfahren darin von dem der Vorgänger, dass er mit ungewöhnlich grossen Gewichtsmengen gearbeitet hat. Von den vier zu allen Wägungen benutzten Wagen gab eine Gambey'sche bei 1 Kilogrm. Belastung in jeder Schale $\frac{1}{4}$ Milligrm.; die grösste von Sacré bei 5—6 Kilogrm. in jeder Schale noch 1 Milligrm., bei 2—3 Kilogrm. noch deutlich $\frac{3}{10}$—$\frac{4}{10}$ Milligrm.; eine andere von Sacré bei 500 Grm. in jeder Schale noch $\frac{1}{5}$ Milligrm., endlich eine dritte von Sacré bei 25 Grm. in jeder Schale $\frac{1}{20}$ Milligrm. Von den zwei Sätzen Gewichte bestand der eine aus Platin und war unter Arago's Aufsicht nach dem französischen Normalgewicht von Gambey angefertigt, er umfasste 1 Kilo bis $\frac{1}{2}$ Milligrm. Der andere bestand aus Messing und war vom Verf. selbst nach dem vorigen justirt, die kleinen Gewichte von $\frac{1}{10}$—1 Milligrm. waren aus gewalztem Silberdraht. Das Kilogrm. aus Platin verdrängt 47, das aus Messing 125 C.C. Luft.

Die Untersuchungen des Verf. haben die Beziehung der Atomgewichte des Chlors, Broms, Jods, Fluors, Schw fels, Stickstoffs, Kaliums, Natriums, Lithiums, Calciu Baryums, Bleis und Silbers zu einander umfasst, aber v diesen theilt er zunächst die über Stickstoff, Chlor, Schw fel, Kalium, Natrium, Blei und Silber mit, weil man Allgemeinen für diese eine Uebereinstimmung mit Prout'schen Hypothese anzunehmen pflegt. Zwar l der Verf. wesentlich nur die Verhältnisse der Atom wichte jener Körper zu einander als Ziel im Auge geha aber es lassen sich doch aus seinen Bestimmungen Aequivalente selbst reduciren. Die Beziehungen derselb zu einander zu erforschen war das Wichtigste, weil si so am deutlichsten herausstellen musste, ob ein geme schaftlicher Divisor für sie existire. Da nun die Ato gewichte, wie man sie jetzt gewöhnlich annimmt, v Zahlen, wie sie nach Prout's Voraussetzung sein müsst nur um sehr kleine Werthe abweichen, so hielt es Verf. für nothwendig, mit bedeutenden Mengen Substa zu arbeiten, denn nur so ist es möglich, jene klein Differenzen weit über den Betrag der Beobachtungsfeh zu erheben und deutlich kenntlich zu machen.

Das Resultat, welches der Verf. aus seinen Unt suchungen genommen hat, ist dieses: es giebt *keinen meinschaftlichen Divisor für die Aequivalentgewichte der einfac Körper*. Obwohl der Verf. mit einer gewissen Vorliebe Prout's Hypothese an seine Arbeit ging, so hat er do am Ende derselben „die völlige Ueberzeugung, und weit es menschlich erreichbar ist die gänzliche Sicherh erlangt, dass das Prout'sche Gesetz sammt den von D mas angebrachten Modificationen nichts als eine T schung, eine reine Hypothese sei."

Ehe wir zur Darlegung der Zahlenresultate, auf welc sich diese Ueberzeugung stützt, übergehen, folgen wir d Verf. in die Beschreibung der Methode, die er beim Wäg und bei der Anwendung der Gefässe und Darstellung Reagentien befolgt hat.

Das Wägen geschah im Allgemeinen in der Luft, u nur wenn es die Natur der Substanz erforderte oder

etwaiger Controle im luftleeren Raum. Als Gegengewicht gegen das zu wägende Gefäss diente ein anderes dem ersteren möglichst gleiches von derselben Substanz und eine Ergänzung etwaigen Defectes im Gewicht geschah durch Zulegen von Stücken derselben Materie. Das Verfahren von Dumas und Regnault war das Muster, nach welchem der Verf. bei Wägungen in der Leere sich richtete. Die etwaigen Kautschukverschlüsse, die luftdicht halten sollten, wurden auf das vorher rauh gemachte Glas mit Hülfe von breit geschlagenen Platin- oder Kupferdrähten befestigt, und damit sie nicht von der Luft äusserlich angegriffen würden, auf ihrer ganzen Oberfläche mit dem Draht eng überwickelt. Wenn zuvor erhitzte oder geriebene Glasgefässe gewogen werden sollten, so mussten sie zuvor je nach ihrer Grösse 2—8 Stunden unter dem Glasgehäuse der Wage verweilen, um ihr unveränderliches Gewicht wieder zu erlangen. Polirtes Platin, ohne unmittelbare Berührung der Flamme erhitzt, nimmt sein ursprüngliches Gewicht sehr schnell wieder an, aber mattes Platin viel langsamer als Glas und Porcellan.

Als Gefässe benutzte man so viel als thunlich solche aus Platin, ausserdem von böhmischem Glas. In Bezug auf Glasgefässe bestätigte sich der schon oft von Berzelius geäusserte Zweifel über die Unveränderlichkeit derselben. Jedes Glas, *in der Weingeist- oder Gasflamme* rothglühend gemacht, erleidet *langsame aber constante Gewichtsverminderung*, und diese kann bei Röhren von 50—60 Centim. Länge bis 35—40 Milligrm. in 2 Stunden betragen. Erhitzt man es dagegen bis zum Weichwerden ohne unmittelbare Berührung der Flamme, etwa in einer Magnesiahülle, so bleibt sein Gewicht constant, selbst wenn es milchig weiss geworden ist. Die Anwendung der gebrannten Magnesia ist auch für Platingeräthe bekanntlich sehr empfehlenswerth und man kann leicht anhängende Magnesia durch etwas angesäuertes Wasser ohne Schaden wieder entfernen.

Bei einer Temperatur unter 350° wird das böhmische Glas durch Salz- oder Salpetersäure nicht, in der Roth-

gluth dagegen werden alle Gläser durch Schwefelsäure-, Salzsäure- und Ammoniakdämpfe angegriffen.

Die Schwierigkeit, absolut reine Reagentien zu erhalten, ist schon vor langer Zeit von Berzelius hervorgehoben, und obwohl der Verf. hauptsächlich nur Wasser, Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure und Salmiak gebrauchte, hat deren Reindarstellung doch einen ausserordentlichen Aufwand von Zeit und Mühe erfordert.

Um *reines Wasser* zu gewinnen, wurde Regen- und Quellwasser zwei Mal destillirt und das zweite Mal in Kühlern aus Platin verdichtet. Solches Wasser hinterlässt zwar sogleich nach seiner Aufsammlung keinen Rückstand beim Verdunsten, aber wenn es einige Zeit, selbst in Platingefässen, aufbewahrt ist, hinterbleibt ein gelber in der Rothgluth verbrennlicher Rückstand und dieses geschieht sogar augenblicklich nach der Destillation, wenn man das Wasser zuvor mit Salz- oder Salpetersäure angesäuert hat. Es enthält also das frisch destillirte Wasser eine für sich flüchtige organische Substanz, die unter der Einwirkung von Säuren nicht flüchtig wird. Wo ein solcher Rückstand störend war, wurde daher ein Wasser angewendet, dessen Dampf während der ersten Destillation durch ein Kupferrohr mit rothglühenden Kupferdrehspähnen gegangen war, und welches nochmals destillirt in einem Platinkühlrohr verdichtet und in gut verschlossenem Gefäss aufbewahrt wurde. Nur solches Wasser verflüchtigt sich allein oder auch angesäuert ohne Rückstand.

Mit Hülfe eines solchen Wassers wurde in einem Platingefäss die *reine Salzsäure* verdichtet, deren Gas aus der reinen Salzsäure der Laboratorien mittelst Erhitzens entwickelt wurde. Solche Salzsäure verflüchtigt sich ohne Rückstand in bedecktem Platingefäss, niemals aber in offenem, weil hier augenblicklich organische Substanzen aus der Luft aufgenommen werden.

Reine Salpetersäure erhielt man durch Destillation der käuflichen Säure von 1,5 spec. Gew. und zweimalige Rectification des erhaltenen chlorfreien Destillats. Kurz vor dem Gebrauch wurde die Säure ein drittes Mal aus einer Platinretorte rectificirt und in einer Vorlage aus böhmi-

schem Glas aufgefangen. Die Prüfung auf völlige Flüchtigkeit muss wie bei der Salzsäure unter Abschluss der Luft geschehen und die dazu verwendeten Platingefässe sind von ihrem oberflächlichen Eisengehalt vorher zu befreien. Diess geschieht, indem man sie mit Salmiak roth glüht, wodurch sie matt werden. Sie können nachmals durch Reiben mit Opal wieder glänzend gemacht werden.

Die *Schwefelsäure* des Handels wurde zuerst aus einer beschlagenen Glasretorte, ohne sie zum Kochen kommen zu lassen, und nochmals aus Platinretorten destillirt und durch Platinkühlröhren verdichtet.

Am schwierigsten ist die völlige Reindarstellung des *Salmiaks*, man kann sagen, sie ist eigentlich nicht zu erreichen. Das Salz reagirt nämlich sauer, selbst wenn es aus ganz ammoniakalischer Lauge sich abgesetzt hat und noch mehr, wenn es sublimirt ist, weil es sich dabei theilweis zersetzt und einen Theil der aus Wasserstoff und Chlor sich wieder erzeugenden Salzsäure verdichtet. Da aber die Reaction des Salzes überhaupt sauer ist, so hat man keinen Anhaltepunkt über anhängende überschüssige Säure, und der Verf. erhielt daher bei Titrirung mit Kalkwasser Werthe von $\frac{1}{200}$ — $\frac{1}{12000}$ für letztere, in der Voraussetzung, dass die saure Reaction von Ammoniakverlust herrühre. Da diese Voraussetzung aber ungenau ist, so hat der Verf. sich durch die Darstellungsweisen ein so reines Material zu sichern geglaubt, dass dessen saure Reaction der neutralen Verbindung angehört. Die Methoden lieferten viererlei Producte, welche später zur Zersetzung des Silbersalzes verwendet wurden. — Das erste Product (A) erhielt man aus käuflichem Salmiak*) auf folgende Weise. Die gesättigte kochende Lösung desselben wurde mit Schwefelammonium von Metallen und darnach durch $\frac{1}{20}$ ihres Volums concentrirte Salpetersäure von den zusammengesetzten Ammoniaken (Aethylamin etc.) befreit, abgedampft und nochmals mit ein wenig Salpetersäure behandelt und dann bei möglichst niedriger Temperatur drei Mal sublimirt, indem man die im Hals der Retorte

*) Ob krystallisirtem oder sublimirtem bemerkt der Verf. nicht.

befindliche Partie, welche zweifach-schwefligsaures An niak enthielt, beseitigte. — Aus diesem Salze wurde Ammoniak entwickelt und in reinem Wasser aufgefa: und in dieses goss man eine Lösung von Chlorcalc welche durch Auflösen weissen Marmors in reiner säure, Kochen derselben mit in Platingefässen gebrann Marmor, Absetzen und Filtriren, Eindampfen und Sch zen in Platin, Auflösen, Absetzenlassen und Decan gewonnen war. In das ammoniakalische Gemisch w ein Strom Kohlensäure bis zur gänzlichen Fällung Kalks geleitet und die schwach ammoniakalische Lö: zur Salzhaut eingedampft. Die Krystalle, von der Mu lauge getrennt, sublimirte man zwei Mal und erhie das Präparat (B). — Das dritte Specimen (C) wurde d Sättigung von reiner Salzsäure mit dem auf gleiche W wie bei B entwickelten und durch Wasser gewasch Ammoniakgas bereitet und in einem Strom Ammonia getrocknet, indem man schliesslich durch einen Lufts das Ammoniak verjagte. — Die vierte Probe (D) w wie die dritte dargestellt, mit dem Unterschied, dass das Ammoniak aus einer Lösung entwickelte, in wel Zink, Salpetersäure und Schwefelsäure auf einander wirkt hatten. Das auf eine der hier genannten Arten gestellte Ammoniak unterscheidet sich wesentlich d seinen Geruch von dem aus dem käuflichen Salmiak haltenen.

Aus den vier Proben Salmiak wurden noch ei andere Proben gewonnen, von denen wir späterhin dung machen werden.

Das *kohlensaure Natron*, welches als Reagens gebra wurde, liess sich durch wiederholte Krystallisation Chloriden und Sulfaten reinigen, nicht aber vom E und der Kieselsäure. Das Eisen entfernt man durch maliges Glühen in einem Silbertiegel und Auflösen nicht völlig zureichender Wassermenge, bis Schwefelwa stoff die Lösung nicht mehr grünlich färbt. Die Ki säure aber ist so nicht wegzuschaffen.

Die Untersuchungen über die gegenseitigen Beziehungen der Atomgewichte der oben genannten Körper umfassen

die Synthesen
des Chlorsilbers,
des Schwefelsilbers,
des salpetersauren Silberoxyds,
des salpetersauren Bleioxyds,
des schwefelsauren Bleioxyds;
die Analysen
des chlorsauren Kalis,
des schwefelsauren Silberoxyds;
die Ermittelung der bezüglichen Zahlen von
Silber :: Chlorkalium,
„ :: Chlornatrium,
„ :: Chlorammonium,
salpetersaurem Silberoxyd :: Chlorkalium,
„ „ :: Chlorammonium.

Da das *Silber* gleichsam der Angelpunkt der Versuche war, so musste auf dessen Reindarstellung die grösste Sorgfalt verwendet werden. Es zeigte sich bald, dass bei Arbeiten im Grossen die bisher angewendeten Methoden kein reines Silber liefern, das feinste Probesilber der Münzen, nach Gay-Lussac mit Kreide und Kohle aus Chlorsilber erhalten und drei Mal umgeschmolzen enthält noch $\frac{1}{10000}$ fremde Bestandtheile (namentlich Silicium). Auf folgende Weise verschafft man sich reines Silber. Die etwas verdünnte Auflösung des salpetersauren Silberoxyds wird in Ueberschuss von Salzsäure gegossen, das Chlorsilber mit kaltem Wasser gewaschen, bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet, fein zerrieben und mit Königswasser digerirt. Das so gewonnene Chlorsilber schmilzt man in einem unglasirten Porcellantiegel mit einem gleichen Gewicht reinen kohlensauren Natrons und $\frac{1}{10}$ reinen Salpeters und schmilzt den Regulus unter Zusatz von $\frac{1}{10}$ Salpeter mit etwas reinem Borax um. Gegossen wird der Barren in einen Ausguss, der mit einer Schicht Pfeifenthon überkleidet ist. Der Tiegel steht während des Schmelzens in einem andern von Thon, und

der Zwischenraum zwischen beiden ist mit Pfeifenthon und etwas Borax ausgefüttert.

Die Gewähr für die Reinheit des so bereiteten Silbers fand der Verf. hauptsächlich in der Identität desselben mit Proben auf anderem sehr zuverlässigen Wege dargestellten Metalls und als solches bezeichnet er sowohl das nach Liebig's Verfahren durch Reduction mittelst Milchzuckers erhaltene, als das von ihm selbst aus sehr sorgfältig gereinigtem Cyansilber durch Elektrolyse auf einer Porcellanplatte niedergeschlagene. Auch das aus 10 Mal umkrystallisirtem essigsauren Silberoxyd durch Schmelzen mit Salpeter und Borax gewonnene Metall ist vollkommen rein; eben so das aus sehr verdünnter Silbernitratlösung durch Phosphor ausgeschiedene, wenn es lange Zeit in einer Silbernitratlösung gelegen und dann mit Ammoniak digerirt war. Ein ziemlich einfaches Erkennungszeichen für die Reinheit des Silbers besteht darin, dass es sich weit über seinen Schmelzpunkt erhitzt an der Luft nicht mit Flecken bedeckt und keinen gefärbten Rauch ausstösst.

So rein auch das auf die erwähnten sorgfältigsten Arten bereitete Silber von allen Metallen ist, so fand doch der Verf. bei der Auflösung von 400 Grm. noch einen Gehalt von $\frac{1}{80000}$ Silicium darin.

Die Gestalt, in welcher das Silber zur Anwendung kam, war die von Barren, kleinen Blöcken von 2—25 Grm., Blech-, Dreh- und Feilspähnen. Aus den Barren wurden die feineren Zertheilungen bereitet, und da das Eisen der Geräthe stets das Silber verunreinigt, so wurde das zertheilte Metall mit concentrirter Salzsäure bei 60—80° digerirt, mit Ammoniak und Wasser gewaschen und nach dem Rothglühen in verstopften Gefässen aufbewahrt. Die Barren, welche auf Pfeifenthon gegossen waren, rieb man mit feinem Sand und erhitzte sie dann mit schmelzendem Kali bis zur Rothgluth, tauchte sie schnell in kaltes Wasser, rieb sie nochmals mit Sand und behandelte sie hierauf mit kochender Salzsäure und endlich mit Ammoniakwasser; schliesslich wurden sie auf einer reinen Silberplatte roth

geglüht. Die Bleche walzte man zwischen zwei silbernen Platten aus.

1) *Synthese des Chlorsilbers.*

Diese wurde auf vier verschiedene Arten, die alle schon früher angewendet sind, bewerkstelligt und bestätigte die im Allgemeinen für jene Verbindung angenommene Zusammensetzung.

a) In einer Röhre von böhmischem Glas, welche in einer mit Magnesia ausgefütterten Eisenblechhülle lag und angemessen gebogen war, um das gebildete Chlorsilber vom Silber abfliessen zu lassen, erhitzte man das Silber nach Anfüllung der Röhre mit Chlor bis zur dunklen Rothgluth und wog die Röhre sammt Inhalt, nachdem das überschüssige Chlor durch einen Luft- oder Kohlensäurestrom verdrängt war. — Diese Methode hat zwei erhebliche Fehlerquellen, und würde zu verwerfen sein, wenn ihre Resultate nicht durch die anderer Methoden bestätigt würden. Zuerst nämlich wird Chlorsilber durch den Chlorstrom entführt, was der Verf. durch geeignete nicht näher beschriebene Vorrichtungen zu verhüten suchte, indem er nur die zeitweilig zur Absorption geeignete Chlormenge zuliess. Zweitens verschluckt das geschmolzene Chlorsilber Chlor. Drittens greift das Chlorsilber das Glas an, indem sich ein Chloralkali bildet und mit dem Chlorstrom davon geht. Ob sich hierbei auch Sauerstoff oder Chlor entwickelt, konnte nicht festgestellt werden, aber sicher vermehrt sich stets das Gewicht der Röhre.

b) In einem Kolben von böhmischem Glas, der mit einem Wasser enthaltenden Kugelsystem dicht in Verbindung stand, wurde Silber in der reinen Salpetersäure gelöst und durch einen Strom Chlorwasserstoffgas nach Abnahme des Kugelsystems derartig gefällt, dass das Gas nicht in die Lösung hinein sondern über dieselbe geführt und durch Schütteln erst aufgenommen wurde. Das Wasser im Kugelsystem, welches stets mit fortgeführtes Silbernitrat enthielt, wurde auf $\frac{1}{20}$ Volum eingedampft, in Chlorsilber übergeführt und dieses für sich gewogen. In dem Kolben wird die Flüssigkeit unter ihrem Siedepunkt verdampft und von

Neuem Chlorwasserstoff zugeführt und schliesslich nach vollendeter Zersetzung des Chlorsilbers im Kolben geschmolzen, indem noch einmal Chlorwasserstoff eingeleitet wird[1], welches man endlich durch trockne Luft verdrängt. Die Fehlerquellen dieses Verfahrens konnten sein: Vermehrung des Gewichts, wenn die Salpetersäure unrein gewesen wäre, Verminderung desselben, wenn Chlorsilber mit den Dämpfen entführt wäre. Das Licht war während der ganzen Versuchsdauer abgehalten.

c) Lösung des Silbers wie unter b, Fällung mit wenig Ueberschuss von Salzsäure, heftiges Schütteln des Chlorsilbers, Erhitzen bis 100°, Decantiren der Flüssigkeit, Behandeln mit heissem etwas salpetersaurem Wasser, neues Schütteln, Decantiren, Trocknen und Schmelzen des Chlorsilbers in einer Atmosphäre von Chlorwasserstoffgas. Die Waschwässer für sich behandelt.

d) Man löst wie unter b Silber, fällt mit Salmiak und verfährt wie unter c, mit dem Unterschied, dass die Waschwässer vor dem Verdampfen mit Chlorgas zur Zerstörung des Ammoniaks und salpetersauren Ammoniaks behandelt werden.

Die Resultate dieser Versuche sind unter Bezeichnung der den obigen Darstellungsmethoden entsprechenden Buchstaben tabellarisch zusammengestellt:

	Gewicht des Silbers in Grammen		Gewicht des Chlorsilbers in Chlorgas geschmolzen		Gewicht des Chlorsilbers in Kohlensäure geschmolzen		100 Th. Silber geben Chlorsilber (frei von Chlor).
	in der Luft.	in der Leere.	in der Luft.	im Vacuo.	in der Luft.	im Vacuo.	
a.	91,4655	91,462	121,497	121,5058	121,4905	121,4993	132,841
	69,870	69,86735	92,820	92,8273	92,8075	92,8145	132,843
	101,523	101,519	134,867	134,877	134,851	134,861	132,843
			aus den Waschwässern.		in Chlorwasserstoff geschmolzen.	Totalgew.	
b.	108,553	108,549	0,0345		144,162	144,207	132,849
	399,667	399,651	0,0940		530,787	530,920	132,846
c.	99,6965	99,9925	0,00035		132,825	132,8382	132,848
d.	98,3175	98,3140	0,0360		130,5925	130,502	132,8417
						Mittel	132,8445

Da der Versuch c, bei welchem eine Gewichtsvermehrung unmöglich ist, die Zahl 132,848 geliefert hat, so betrachtet der Verf. das Mittel 132,8445 etwas unter seinem wahren Werth ausgefallen und setzt daher statt dessen die Zahl 132,850. Daraus ergiebt sich das Verhältniss des Silbers zum Chlor = 100 : 32,850.

2) *Synthese des salpetersauren Silberoxyds.*

Die Auflösung des Silbers geschah mit denselben Vorsichtsmaassregeln wie oben unter 1b in verschiedenen Glasgefässen, und nur bei g (siehe nachstehende Tabelle) sind die sichernden Verdichtungsgefässe weggelassen, weil die Lösung in einer Platinretorte geschah. Die Verdampfung der Flüssigkeit wurde unter der Kochhitze bewerkstelligt und das Schmelzen des trocknen Silbernitrats in einem *von organischen Substanzen freien* trocknen Luftstrom wiederholt vorgenommen. Hierbei konnte unter gehöriger Regelung der Temperatur keine Gewichtsveränderung beobachtet werden, selbst bei Anwendung von mehr als 472 Grm. Nitrat. Aber das geschmolzene Silbernitrat ist ein wenig hygroskopisch und man muss es während des Erkaltens gegen Zutritt feuchter Luft schützen. Die Glasgefässe, in denen man das Salz geschmolzen, waren durchaus unangegriffen, höchstens fand sich dann und wann eine sehr unbedeutende Gewichtszunahme, herrührend von abgesetzter Kieselsäure aus dem beigemengten Siliciumsilber. Das bei seinem Schmelzpunkt getrocknete Salz verliert im Schmelzen noch $\frac{1}{12500}$ an Gewicht, das 6 Monate über Schwefelsäure getrocknete Salz noch $\frac{1}{40000}$, was der Verf. zum Theil dem Entweichen verdichteter Luft zuschreibt. Bei Analyse h geschah Verdampfen und Schmelzen in der Platinretorte, das Lösen aber in Glasgefässen mit Verdichtungsapparaten.

Das Resultat der Analysen enthält die folgende Tabelle.

	Gewicht des Silbers		Gewicht des ȦgN̈	Gesammtgewicht d. ȦgN̈, geschmolzen bis zu constant. Gew.		100 Th. Silber geben ȦgN̈.
	in der Luft.	in der Leere.	aus dem Waschwasser.	in der Luft.	in der Leere.	
a.	77,2715	77,2684	0,0155	121,6585	121,6749	157,474
b.	99,9965	99,9925	0,0085	157,4565	157,4770	157,481
c.	199,994	199,986	0,0860	314,891	314,933	157,477
d.	300,007	299,996	0,0105	472,3395	472,403	157,471
e.	300,011	300,000	0,0130	472,348	472,411	157,470
f.	404,972	404,997 ?	0,000	637,563	637,713	157,463
g.	200,008	200,008	0,000	314,859	314,901	157,450*)
h.	200,008	200,008	0,000	314,908	314,938	157,469
					Mittel	157,472

3) *Synthese des Schwefelsilbers.*

Diese wurde durch Behandlung von Silberblech theils in Schwefelgas theils in Schwefelwasserstoffgas bei dunkler Rothgluth in Glasröhren bewerkstelligt, die im Magnesiabad lagen. Der Ueberschuss des Schwefels wurde durch trockne Kohlensäure verjagt und hierbei gelangte man erst zu übereinstimmenden Resultaten, wenn die Kohlensäure durch Röhren mit breiförmigem, dann mit trocknem kohlensauren Natron und schliesslich durch ein glühendes Rohr mit Kupfer und Kupferoxyd passirte.

Das Resultat der Versuche war:

Gewicht des Silbers		Gewicht des Schwefelsilbers		100 Th. Silber gaben Schwefelsilber.
in der Luft.	in der Leere.	in der Luft.	in der Leere.	
59,425	59,4225	68,247	68,24823	114,854
104,143	104,139	119,606	119,6078	114,853
191,917	191,9094	220,412	220,4158	114,854
150,0058	150,000	**) 172,287	172,2765	114,851
249,061	249,076	**) 286,078	286,061	114,849
			Mittel	114,8522

4) *Ermittelung der Beziehung zwischen Silber und Chlorkalium.*

Die Aufgabe, absolut reines Chlorkalium zu schaffen, erforderte eine Menge mühsehliger Operationen, die wir im Folgenden beschreiben.

---

*) Die Analyse g ist nicht mit in die Berechnung des Mittels aufgenommen.

**) Im Vacuo gewogen.

Eine Lösung von chlorsaurem Kali wird mit reiner Kalilauge und etwas Schwefelkalium etwa ¼ Stunde gekocht, filtrirt und wieder mit ein paar Tropfen Kaliumsulfuret versetzt, wobei sie sich nicht färben darf (Abscheidung des Eisens, Mangans und Kupfers). Dann bringt man sie zur präcipitirten Krystallisation und wäscht die Krystalle auf einer Leinwand mit alkalischem, nachher mit saurem Wasser aus, indem man mittelst der Luftpumpe das Waschwasser schnell durchsaugt. Solches Salz enthält dann nur noch Kieselerde und Thonerde. Es wird zunächst durch sorgsames Erhitzen in Platingefässen in Chlorkalium verwandelt, wobei zwar Chlor entweicht, aber ein neutrales Salz zurückbleibt, und dann wird dieses Chlorkalium durch Schmelzen im Platintiegel gereinigt. Man lässt nämlich die geschmolzene Masse oberflächlich erstarren und giesst dass Innere noch flüssige durch die Oeffnungen der starren Oberfläche, indem so eine Filtration ausgeführt wird, denn die ungelösten und nicht geschmolzenen Antheile Kieselerde und Thonerde, bleiben in der starren Masse hängen. Die flüssige Masse giesst man in ein Platingefäss, löst sie dann in Wasser, dampft diese Lösung in einer Platinretorte mit reinstem Salmiak ein, schmilzt den Rückstand in einem Platintiegel und verfährt beim Ausgiessen wie vorher. Von diesen Chloriden wurden 4 Fractionen durch successive Krystallisation gemacht, und jede Fraction mit Salmiak geglüht, geschmolzen und wie zuvor ausgegossen. Es zeigte sich bei diesen Proben keine Anwesenheit von Kiesel- und Thonerde, welche beim Schmelzen der Masse in Gestalt glänzender Punkte sich bemerklich zu machen pflegen.

Es wurde ferner, um möglichst jede Spur fremden Chlorürs auszuschliessen, aus Kaliumplatinchlorid Chlorkalium dargestellt. Zu diesem Zweck löste man nach Berzelius' Verfahren drei Mal gereinigtes Platin in Königswasser (in böhmischem Glas), fügte zu der Lösung Chlorkalium (aus Chlorat gewonnen), so dass ein grosser Ueberschuss von Platinchlorid ungebunden blieb und wusch das niedergeschlagene Doppelsalz zuerst mit verdünnter weingeistiger Platinchloridlösung und zuletzt mit schwa-

chem Alkohol aus. Durch Glühen mit $\frac{1}{4}$ seines Gewichts ganz reinen Chlorammoniums in einem Platintiegel liefert das Kaliumplatinchlorid Chlorkalium, welches in kaltem Wasser gelöst, durch stark ausgeglühten Platinschwamm filtrirt, 24 Stunden lang ruhig stehen gelassen und dann mit Salmiak vermischt zur Trockne verdampft, im Platintiegel geglüht und geschmolzen wurde. Dieses Salz schmolz völlig klar und gab wie die früheren ebenfalls eine ganz klare neutrale Lösung.

Eine weitere Probe Chlorkalium gewann man aus häufig umkrystallisirtem Salpeter, der frei von Eisen, Mangan und Kupfer war. Er wurde mit seinem $1\frac{1}{2}$fachen Gewicht reinen Chlorammoniums in Platintiegeln verpufft, das so erhaltene Chlorkalium mit $\frac{1}{10}$ reinen Salmiaks und Platinsalmiaks vermischt wieder geschmolzen und die Schmelze von dem Platinschwamm, der Thonerde und Kieselerde mit niedergerissen, in ein Platingefäss abgegossen. Dann löste man dieses Chlorkalium in Wasser und behandelte es genau so wie es schliesslich bei der vorigen Probe aus dem Kaliumplatinchlorid angegeben ist. Auch aus diesem Salz wurden 4 Fractionen durch Krystallisation bereitet, wie oben von dem aus dem Chlorat erhaltenen beschrieben ist.

Endlich verkohlte man sehr oft umkrystallisirten Weinsteinrahm in einem Silbertiegel, erschöpfte die Masse mit Wasser, übersättigte die Lösung mit reiner Salzsäure, verdampfte zur Trockne und glühte dunkelroth. Dann löste man in Wasser, liess absitzen, decantirte und versetzte mit überschüssigem Ammoniak, um Eisenoxyd und Thonerde zu fällen, und behandelte die mit Salmiak und Platinsalmiak eingedampfte Lösung wie vorher angeführt.

Um die *zur Ausfällung einer bestimmten Menge Chlorkaliums erforderliche Silberquantität* zu ermitteln, wurden beide in dem Verhältniss von 74,5 Chlorid zu 108 Silber abgewogen. Das Silber war in einem mit eingeschliffenen Stöpsel fest verstopften Glasgefäss mit Hülfe von reiner Salpetersäure (25° B.) gelöst, was bei 45—50° ohne Zersprengen des Gefässes gelingt, und die Lösung mit so viel Wasser vermischt, dass Säure und Wasser das 35 oder

50fache Gewicht vom Silber ausmachten. In diese Lösung wurde nach dem Erkalten das Chlorid eingetragen, welches sich in einem an einem Platinstab befestigten Röhrchen befand; letzteres wusch man mehrmals mit Wasser nach. Das nun verstopfte Gefäss wurde heftig geschüttelt, und wenn sich die Lösung geklärt hatte, schritt man zur Prüfung derselben nach Gay-Lussac's Verfahren mit Zehntel-Kochsalzlösung, die aus sorgfältig angefertigten calibrirten Röhren mittelst eines Zählers bis zum Betrag von $\frac{1}{20}$ C.C. zugelassen werden konnte. Die Fällung geschah vom ersten Augenblick an in einem durch Gas erleuchteten Zimmer und bei der letzten Prüfung befand sich das Gefäss in einem Kasten, in welchen man vorn durch ein gelbes Glas hineinsah, während auf der entgegengesetzten Seite das Gaslicht einfiel und zwar aufgefangen durch eine in einer Kugel befindliche Lösung von zweifach-chromsaurem Kali. Wenn aus einer Silberlösung, die im Liter 2 Milligrm. Silber enthält, mittelst $\frac{1}{4}$ C.C. Zehntel-Kochsalzlösung Chlorsilber ausgefällt wird, so erscheint dieses in dem gelben Strahl der genannten Vorrichtung matt gelb und trübe, bei Anwesenheit von nur 1 Milligrm. Silber gelb undurchtig und glänzend; man kann sogar noch $\frac{1}{20}$ Milligrm. Silber erkennen. Wenn in Pausen von $\frac{1}{4}$ Stunde die Ausfällung beendigt erschien, wurden einige C.C. Zehntel-Silberlösung zugesetzt, $\frac{3}{4}$ davon durch Kochsalzlösung sogleich zerstört und der Rest langsam austitrirt.

Wenn eine Lösung von Silbersalz bis auf 1 oder 2 Milligrm. im Liter ausgefällt ist, dann entsteht in ihr sowohl durch Zehntel-Kochsalz, wie durch Zehntel-Silberlösung eine Trübung, aber erstere ist gelb, undurchsichtig und glänzend, letztere dagegen weisslich und durchscheinend und diese beruht wahrscheinlich in der geringeren Löslichkeit des Chlorsilbers in einer silberreicheren Flüssigkeit als im salpetersauren Alkali. Immer wurde bei den Versuchen die Zehntel-Kochsalzlösung so lange hinzugesetzt, als noch ein Niederschlag entstand.

Von den in nachstehender Tabelle aufgezeichneten Resultaten sind a—c mit weniger reinem Silber, nach Gay-Lussac's Methode gewonnen, erhalten; aber da das Maass seiner Unreinigkeit ermittelt war, so konnte man die Correction vornehmen. Zu d verwendete man Silber, mittelst Phosphors dargestellt, zu e solches aus essigsaurem Silberoxyd, zu den übrigen Proben diente Silber von verschiedener oben angeführten Bereitungsart, das zu g ist von Liebig selbst dargestellt.

						des Ag nach der Fällung.	Ueberschuss entsprechendes des KCl.	Chlorkalium nach rohem Metall.	nach reinem Metall.
	in der Luft.	im Vacuo.	in der Luft.	im Vacuo.	nach Abzug der Verunreinigung.				
a.	7,4461	7,450	10,8004	10,800	10,7976	0,0169	0,0117	69,0898	69,105
b.	7,4461	7,450	10,8004	10,800	10,7983	0,0173	0,0120	69,093	69,104
c.	7,4461	7,450	10,8004	10,800	10,79914	0,0182	0,0126	69,098	69,103
d.	7,4461	7,450	10,8004	10,800	10,800	0,0191	0,0132	69,104	69,104
e.	7,4461	7,450	10,8004	10,800	10,800	0,0189	0,0131	69,102	69,102
f.	2,09325	2,09450	3,03618	3,03636	—	0,0055	0,0038	—	69,105
g.	1,98565	1,98685	2,88010	2,88028	—	0,0050	0,0034	—	69,099
h.	4,4759	4,4786	6,4920	6,49240	—	0,0115	0,0080	—	69,107
i.	4,7013	4,7041	6,8189	6,8193	—	0,0121	0,0084	—	69,103
k.	7,08925	7,09352	10,28258	10,2832	—	0,0185	0,0128	—	69,103
l.	8,8827	8,88805	12,8839	12,8847	—	0,0230	0,0159	—	69,105
m.	9,65585	9,6616	14,0053	14,00615	—	0,0245	0,0168	—	69,104
n.	8,0961	8,10100	11,7430	14,74373	—	0,0202	0,0139	—	69,099
o.	22,3365	22,3500	32,3980	32,4000	—	0,0572	0,0395	—	69,1034
p.	4,1246	4,12706	5,98248	5,98285	—	0,0106	0,0074	—	69,104
q.	3,2632	3,26516	4,7331	4,73338	—	0,0083	0,0057	—	69,103
r.	5,8849	5,88845	8,53575	8,53627	—	0,0149	0,0103	—	69,102
s.	5,1692	5,17232	7,49765	7,49812	—	0,0131	0,0091	—	69,104
t.	3,83185	3,83415	5,5579	5,55823	—	0,0097	0,0067	—	69,104
u.	3,8423	3,84461	5,5730	5,5734	—	0,0099	0,0069	—	69,105
v.	4,1910	4,1935	6,07880	6,0792	—	0,0108	0,0074	—	69,103
w.	5,17925	5,18237	7,5122	7,51267	—	0,0130	0,0090	—	69,101
x.	3,58975	3,59191	5,2067	5,2070	—	0,0092	0,0064	—	69,105
z.	7,2525	7,25682	10,5193	10,51995	—	0,0194	0,0128	—	69,103
								Mittel	69,103

5) Zur Ausmittelung der Beziehungen des Silbers zum Chlornatrium

urde letzteres auf sechserlei Art dargestellt: 1) Das Biurbonat des Handels, im Silbertiegel roth geglüht, wurde it kaltem Wasser gelöst und die Lösung im Platingefäss ir Krystallisation abgedampft; die Krystalle reinigte man) Mal ebenso und wandelte sie durch Chlorwasserstoffis im Platingeräth in Chlorid um, löste sie dann, decanrte die Lösung von der Kieselerde, verdunstete zur rockne, glühte das Salz mit Chlorammonium und Platinilmiak und verfuhr schmelzend wie beim Chlorkalium. 'as so erhaltene Chlornatrium hatte 2,125—2,150 spec. ew. und löste sich völlig klar. 2) Farbloses Steinsalz, relches nur Spuren Magnesium und Calcium enthielt, rurde sechs Mal heiss krystallisirt, die Mutterlauge stets erworfen. Das weisse Salz erschöpfte man mit 96 proc. Ilkohol, digerirte es dann mit 65 proc. Weingeist, der Plainchlorid enthielt, goss ab und wiederholte die Digestion iit Platinchlorid haltigem 70 proc. Weingeist, bis $\frac{1}{4}$ des alzes gelöst war. Die Lösungen wurden vereinigt. Aus em Salzrückstand zog man mit 70 proc. Platinchlorid halgem Weingeist wieder $\frac{1}{3}$ aus und verarbeitete die Lösngen, jede für sich, wie folgt. Sie wurden in einer atinretorte zur Trockne gebracht, mit Salmiak und Plalsalmiak der Rückstand geglüht und wie beim Chlorkaim geschmolzen. 3) Mittelst Schwefelnatrium und Soda n Metallen befreites schwefelsaures Natron wurde 10 Mal ystallisirt, zuerst mit dem doppelten, dann mit dem gleien Gewicht Salmiaks geglüht und schliesslich mit etwas ilmiak und Platinsalmiak geschmolzen wie beim Chlorilium. 4) Weinsaures Natron, sehr oft umkrystallisirt, urde mehrmals mit 96 proc. Alkohol ausgekocht und wie en der Weinsteinrahm in Chlorid verwandelt. 5) Chiliilpeter, mit Schwefelnatrium und kohlensaurem Natron efällt, und 10 Mal krystallisirt wurde auf gleiche Art, ie oben vom Salpeter angegeben ist, in Chlorid umgeandelt. 6) Das aus Steinsalz erhaltene Chlornatrium ı. oben) wurde, mit seinem dreifachen Gewicht Platin-

chlorid vermischt, zur Trockne verdampft, in sehr wenig Wasser gelöst und zur Krystallhaut verdunstet, die Mutterlauge verworfen. Die Krystalle unterwarf man einer sechsmaligen Krystallisation, beseitigte einen Theil derselben und krystallisirte noch 6 Mal. Beide Antheile wurden für sich so behandelt, wie das aus dem Salpeter dargestellte Chlorkalium. In den Mutterlaugen mussten die leichter löslichen, in dem ersten Krystallanschuss die schwerer löslichen Platindoppelsalze bleiben.

Alle so gewonnenen Proben Chlornatrium waren völlig rein und ihre Lösung blieb Monate lang klar. Da das Salz ein wenig hygroskopisch ist, wurde es mit besonderer Vorsicht gewogen.

Die Resultate der Versuche sind:

	Gewicht des NaCl		Gewicht des Ag		Ueberschuss des Ag nach der Fällung.	Dem Ueberschuss entsprechendes NaCl.	100 Th. Silber entsprechen Chlornatrium.
	in der Luft.	im Vacuo.	in der Luft.	im Vacuo.			
a.	4,87865	4,88128	9,01103	9,01159	0,0071	0,00384	54,2093
b.	5,32495	5,32781	9,83535	9,83595	0,0076	0,00412	54,2088
c.	4,40145	4,40382	8,12960	8,13012	0,0062	0,00336	54,2070
d.	4,07495	4,07715	7,5266	7,52704	0,0056	0,00350	54,2070
e.	10,5751	10,5808	19,5326	19,5338	0,0146	0,00791	54,2070
f.	6,7913	6,79496	12,5438	12,5446	0,0091	0,00493	54,2060
g.	10,5192	10,5249	19,4293	19,4305	0,0145	0,0079	54,2076
h.	13,8862	13,8937	25,6483	25,6499	0,0194	0,61074	54,2081
i.	18,1874	18,1972	33,59275	33,59483	0,0257	0,01393	54,2083
k.	6,3462	6,3496	11,7216	11,72263	0,0091	0,00493	54,2089
						Mittel	54,2078

In den Versuchen a, b diente Chlornatrium von Bereitung 1 und Silber von Liebig dargestellt.

In den Versuchen c, d, e diente Chlornatrium von Bereitung 2.

In den Versuchen f diente Chlornatrium von Bereitung 3.

In den Versuchen g diente Chlornatrium von Bereitung 4.

In den Versuchen h diente Chlornatrium von Bereitung 5.

In den Versuchen i diente Chlornatrium von Bereitung 6, aus 6 Mal krystallisirtem Platindoppelsalz.

In den Versuchen k diente Chlornatrium von Bereitung 6, aus 12 Mal krystallisirtem Platindoppelsalz.

6) *Zur Ermittelung der Relation zwischen Silber und Salmiak*

diente dasjenige Salz, dessen sorgfältige Bereitungsweisen wir früher auseinandergesetzt haben. Sie wurden so mannigfaltig variirt, weil aus den Versuchen Marignac's sich ergiebt, dass die Differenzen seiner Versuche 5 Mal grösser waren, als die Fehlerquellen der Methode es mit sich bringen. Die Ausführung der Versuche war wie beim Chlorkalium.

Die Resultate der Versuche sind:

	Gewicht des Salmiaks			Gewicht des Ag		Ueberschuss des Ag nach der Fällung.	Dem Ag-Ueberschuss entsprechen-des Salz.	100 Th. Ag entsprechen-des Chlorammonium.	
	in der Luft.	im Vacuo.	als neutral angenommen.	in der Luft.	im Vacuo.			nach rohem Salz.	nach neutral angenommen.
a.	3,3885	3,3911	3,39373	6,8504	6,85083	0,00950	0,004712	49,568	49,606
b.	3,73025	3,73312	3,73437	7,54061	7,54108	0,01290	0,00645	49,581	49,605
c.	3,00675	3,09906	3,01141	6,0791	6,07872	0,0090	0,004464	49,572	49,610
d.	4,99675	5,00060	5,00398	10,10115	10,10093	0,01505	0,00742	49,577	49,611
e.	6,2398	6,2446	6,24652	12,6090	12,6098	0,01875	0,0093	49,595	49,610
f.	8,0765	8,0827	8,0852	16,3206	16,3216	0,0224	0,0111	49,588	49,604
g.	3,99975	4,00283	4,00435	8,08304	8,08354	0,0119	0,00595	49,591	49,608
h.	1,92130	1,92278	1,92333	3,88237	3,88261	0,0055	0,00273	49,593	49,608
i.	11,0004	11,0088	11,0103	22,2220	22,22336	0,0300	0,01490	49,600	49,608
k.	10,92155	10,92096	10,93151	22,0660	22,06734	0,0280	0,013888	49,599	49,602
l.	12,25095	12,26038	12,26064	24,74838	24,74991	0,0305	0,01512	49,598	49,599
m.	22,8606	22,8769	22,88778	46,1777	46,1814	0,0567	0,02812	49,597	49,600
n.	23,9534	23,9714	23,9734	48,3878	48,3908	0,0533	0,0262	49,591	49,599
o.	24,9272	24,9257	24,9278	50,3141	50,3173	0,0551	0,0273	49,592	49,601

Die Versuche a — d sind früher angestellt, ehe der Verf. wusste, dass das Chlorammon einen Ueberschuss von Säure zurückzuhalten pflegt. Daher hat er nur aus den übrigen das Mittel gezogen und diess ist 49,5944.

Das aus Flüssigkeiten krystallisirte Salz bietet kleine Differenzen dar, je nachdem es in Luft oder Vacuo gewogen wurde, dieselben lassen sich nach dem letzten Versuch o, bei welchem der Fehler vermieden wurde, corrigiren.

7) *Die Beziehungen zwischen dem salpetersauren Silberoxyd und Chlorkalium.*

Das zu diesen Experimenten erforderliche Silbernitrat wurde auf dreierlei Weise gewonnen.

1) Reines Silber in Salpetersäure gelöst, das Salz sehr oft umkrystallisirt, zuletzt in gestörter Krystallisation, im Dunkeln 6 Monate über Schwefelsäure aufbewahrt. dann im Luftstrom (frei von organischen Substanzen) bis zu constantem Gewicht geschmolzen, diente zu Versuchen a — d.

2) Das Salz von der Synthese des Silbernitrats, dessen in der dortigen Tabelle unter f Erwähnung geschehen, diente zu Versuchen e—g.

3) Durch Elektrolyse des Kalium-Silbercyanürs erhaltenes Silber in Nitrat nach den bei der Synthese angegebenen Methoden umgewandelt und geschmolzen wie unter 2) diente zu Versuchen h—k.

Das Salz war blättrig, perlglänzend und wurde in kleine Stücke zerschlagen, im Platintiegel erhitzt und so warm als möglich in die zur Aufnahme bei der Wägung bestimmte Röhre eingefüllt, dann über Schwefelsäure erkaltet. Die hygroskopischen Eigenschaften desselben sind so, dass man für Differenzen von 1 — 1½ Milligrm. nicht einstehen kann, wesshalb zu den Versuchen h — k die Wägungen im Vacuo geschahen.

Die beiden Salze wurden in dem Verhältniss von 170 salpetersauren Silberoxyds zu 74,5 Chlorkalium abgewogen, also nach Prout's Hypothese.

Das Silbernitrat löste man in dem 35 fachen Gewicht Wassers, setzte für jedes Gramm Salz 4 C.C. reine Salpetersäure zu und fällte nachher mit dem Chlorkalium aus genau nach derselben Methode, die oben ausführlich beim Chlorkalium beschrieben ist. Wenn das Silbernitrat Spuren Chlorsilbers enthält, so löst es sich in Wasser völlig klar auf, sobald man weniger als das 10 fache Gewicht Wasser zur Lösung verwendet.

Die Resultate der Versuche enthält nachstehende Tabelle.

	Gewicht des KCl		Gewicht des $\dot{A}g\ddot{\ddot{N}}$		Ueberschuss des Silbernitrats.	Dem Ueberschuss entsprechendes Chlorkalium.	100 Theile Silbernitrat entsprechen Chlorkalium
	in der Luft.	im Vacuo.	in der Luft.	im Vacuo.			
a.	4,7218	4,72463	10,77850	10,78100	0,01323	0,00581	43,878
b.	5,1431	5,14618	11,74020	11,74295	0,01400	0,00615	43,875
c.	10,0[illegible]2	10,0862	23,01000	23,0155	0,02709	0,01190	43,875
d.	15,3118	15,3210	34,9532	34,9614	0,04142	0,01817	43,874
e.	4,5159	4,5186	10,3086	10,3110	0,00960	0,00425	43,864
f.	8,9457	8,9483	20,4140	20,4190	0,02126	0,009396	43,869
g.	13,6931	13,7014	31,2574	31,2650	0,03685	0,01600	43,876
h.	7,9796	7,9844	18,2210	18,2195	0,0162	0,0112	43,884
i.	11,4234	11,4302	26,0885	26,0853	0,0223	0,0154	43,878
k.	12,5890	12,59655	28,7440	28,7438	0,0256	0,0177	43,885
						Mittel	43,8758

8) *Die Beziehungen zwischen dem salpetersauren Silberoxyd und Chlorammonium.*

Hierzu dienten Proben des Silbersalzes, welches man zu den eben angeführten Versuchen a— g gebraucht hatte, und Salmiak, wie er zu den Versuchen unter No. 6 l, m, n angewendet worden.

	Gewicht des NH_4Cl		Gewicht des $\dot{A}g\ddot{\ddot{N}}$		Ueberschuss des $\dot{A}g\ddot{\ddot{N}}$.	Dem Ueberschuss entsprechendes NH_4Cl.	100 Th. $\dot{A}g\ddot{\ddot{N}}$ entsprechen NH_4Cl.
	in der Luft.	im Vacuo.	in der Luft.	im Vacuo.			
a.	4,6079	4,61144	14,64974	14,65317	0,00898	0,00283	31,489
b.	6,9754	6,98077	22,1767	22,1819	0,01400	0,00440	31,490
c.	7,9061	7,91217	25,1372	25,1430	0,01496	0,00470	31,487
d.	6,5788	6,5839	20,9171	20,9220	0,01230	0,00380	31,486
						Mittel	31,488

9) *Synthese des salpetersauren und schwefelsauren Bleioxyds.*

Das zu diesen Versuchen erforderliche reine Blei ist vielleicht noch mühsamer darzustellen, als reines Silber. Der Verf. hat nach vielerlei Probiren folgenden Weg eingeschlagen. Die Lösung käuflichen Bleizuckers wurde in einem grossen Bleikessel so lange bei 40—50° mit kleinen Blättern von Blei digerirt, bis alles Silber und Kupfer gefällt waren. Die filtrirte Lösung goss man in fast siedendes stark mit Schwefelsäure versetztes Wasser und zersetzte das völlig ausgewaschene Bleisulfat mit einer Lösung von 1½fach kohlensaurem und Aetz-Ammoniak. Das so erhaltene Bleicarbonat enthielt noch Spuren Eisen, wovon man es folgendermaassen befreite: ein Theil desselben wurde in zur Lösung nicht hinreichender Salpetersäure digerirt und diese Lösung mit dem aus dem andern Theil durch Glühen im Platingefäss dargestellten Bleioxyd gekocht. Die filtrirte Lösung wurde wieder wie vorher in Bleicarbonat verwandelt und letzteres im unglasirten Porcellantiegel mittelst Cyankalium reducirt. Der nochmals unter Cyankalium geschmolzene Regulus, convex auf der Oberfläche und glänzend wie Quecksilber, wird in einen stählernen polirten Ausguss gegossen. — Eine andere Probe Bleicarbonat wurde mittelst verkohlten Seignettesalzes, welches durch Schwefelnatrium und nochmals durch weinsaures Bleioxyd von fremden Metallen gereinigt war, reducirt und zur Entfernung etwa beigemengten Alkalimetalls an der Luft geschmolzen, dabei mit thönernem Pfeifenstiel häufig umgerührt und schliesslich mit Cyankalium längere Zeit erhitzt. — Eine dritte Probe gewann man durch Zersetzung des aus dem obigen Bleicarbonat dargestellten Chlorbleis, im Gemisch mit kohlensaurem Natron, mittelst Eintragens in geschmolzenes Cyankalium. Durch wiederholtes Schmelzen in einem andern Tiegel mit Cyankalium wurde es ganz rein. Auch wurde Chlorblei im innigen Gemenge mit kohlensaurem Natron und schwarzem Fluss reducirt und das resultirende Blei erst an der Luft, dann in Cyankalium geschmolzen.

A. Die Synthese des salpetersauren Bleioxyds wurde mit denselben Vorsichtsmaassregeln wie die des Silbernitrates ausgeführt. Am sichersten aber langsam arbeitet man mit einer sehr concentrirten Salpetersäure, welche das Blei sehr träge angreift und entstandenes Bleinitrat alsbald wieder fallen lässt. Hat die Einwirkung einmal begonnen, so muss die Temperatur von 70°—80° Tag und Nacht bis zur Umwandlung des Bleis unterhalten werden, sonst ist es unmöglich, das Salz nachher vollständig zu trocknen. Es ist überhaupt die vollkommene Trocknung sehr schwer und man kann stets noch Zweifel hegen, ob sie wirklich erreicht ist. Denn die Temperatur, die dazu erforderlich ist, 155°, liegt nahe bei derjenigen 195°—200°, bei welcher das Salz schon anfängt Säure abzugeben. Der Verf. hält für solcherlei Atomgewichts-Versuche das Bleinitrat wenig geeignet.

Die Resultate sind:

	Gewicht des Bleis		Gewicht des $\dot{P}b\ddot{\ddot{N}}$		100 Th. Blei geben $\dot{P}b\ddot{\ddot{N}}$	
	in der Luft	im Vacuo	in der Luft	im Vacuo		
a	103,0075	103,000	164,748	164,773	159 973	zwischen 140° uud 160° getrocknet.
b	140,695	140,6887	225,033	225,0674	159,975	
c	110,2722	110,2672	176.381	176,408	159,982	
d	141.999	141,9927	227,118	227,1527	159,975	
e	148,623	148,616	237,6695	237,702	159,968	
f	124,3535	124,348	198,894	198,924	159,973	
g	100,007	100,00	159,948	159,970	159,970	im Vacuo bei 155° getrocknet.
h	200,014	200,00	319,885	319,928	159,964	
i	250,0175	250,00	399,843	399,8975	159,959	
k	250,0175	250,00	399,860	399,914	159,965	
				Mittel	159,9645	

B. Die Synthese des schwefelsauren Bleioxyds ist, wie schon **Berzelius** bemerkt, eine nur sehr schwer gut auszuführende Operation. Sie wurde folgendermaassen bewerkstelligt. Das Bleinitrat aus der vorigen Versuchsreihe diente als Material der Umwandlung, indem man es in möglichst wenig heissem Wasser löste, in den Bauch einer Platinretorte goss, wo sich verdünnte Schwefelsäure in etwas mehr als zur Zersetzung hinreichender Menge befand. Die Waschwässer aus dem Gefäss, in welchem

das Nitrat gelöst war, wurden ebenfalls hinzugegossen. Nach völligem Absetzen zog man mit einer Pipette die über dem Bleisulfat stehende saure Flüssigkeit ab und dampfte sie in einer Platinschale ab, die in Summa mit der Retorte gewogen war. Das schwefelsaure Blei wurde noch mehrmals gewaschen und die Waschwässer in die Platinschaale gegeben. Die Retorte wurde nun so lange bei 100° erhalten, als noch Wasser sich zeigte, und hierauf im Magnesiabad zur dunklen Rothgluth erhitzt. Da sich hierbei stets noch rothe Dämpfe zeigten, so behandelte man den Inhalt nochmals mit verdünnter Schwefelsäure und verfuhr weiter wie vorher angegeben ist. Das erhitzte Bleisulfat musste in der verstopften Retorte erkalten, während darin ein Gefäss mit Chlorcalcium aufgehängt war. — Die Platinschaale, welche bei 100° erhalten war, so lange noch etwas verdampfte, wurde dann mit einer hinlänglich grossen, in der Mitte durchbohrten Porcellanschale überdeckt, durch deren Loch ein Glasrohr Ammoniakgas zu dem Inhalt führte. Die entstandenen Ammoniaksalze wurden nachher bei 300° verjagt. Es hinterblieben ausser dem Bleisulfat noch Spuren schwefelsaurer Alkalien (offenbar aus dem Kalium und Natrium des angewandten Bleis entstanden), die durch schwach schwefelsaures Wasser entfernt wurden. In den Resultaten ist für sie keine Correction angebracht, weil der Verf. den Betrag der beiden Alkalien nicht kannte. Das Bleisulfat ist in der Luft gewogen, wobei ein Fehler durch Condensation der Gase sich eingeschlichen haben kann.

	Gewicht des Bleis		Gewicht des $\dot{\mathrm{P}}\mathrm{b}\ddot{\mathrm{S}}$		100 Th. Blei geb. $\dot{\mathrm{P}}\mathrm{b}\ddot{\mathrm{S}}$	Das Blei ist dasselbe wie in Tabelle
	in der Luft	im Vacuo	in der Luft	im Vacuo		
a	141,999	141,9925	207,9295	207,9388	146,443	No. 9 A d
b	148,623	148,016	217,6045	217,6141	146,427	No. 9 A e
c	100,007	100,000	146,4125	146,419	146,419	No. 9 A g
d	200,014	200,00	292,850	292,864	146,432	No. 9 A h
e	250,0175	250,00	366,0365	366,0525	146,421	No. 9 A i
f	250,0175	250,00	366,041	366,0575	146,423	No. 9 A k
				Mittel	146,4275	

10. *Analyse des chlorsauren Kalis.*

Die nochmalige Wiederholung der Analyse dieses Salzes hat der Verf. desshalb unternommen, weil die Resultate der Versuche von Berzelius, Pelouze und Marignac nicht übereinstimmen mit denen Maumené's und Penny's.

Die Methode der Untersuchung war einerseits Zersetzung des Chlorats durch Hitze, andererseits durch Chlorwasserstoffsäure und Wägen des Rückstandes. Ersteres Verfahren hatten Berzelius und Maumené eingeschlagen, letzteres Penny.

Das zu den Versuchen dienende chlorsaure Kali ist das Salz, dessen früher bei Bereitung des Chlorkaliums Erwähnung geschehen ist; es war bis auf Spuren Kieselsäure ganz rein. Seine Zersetzung durch Hitze geschah in einem Glasballon, dessen Hals rechtwinklig umgebogen und mit einer Metallfassung mit Hahn luftdicht verkittet war. Das eingefüllte Chlorat wurde bis 200° unter 5—6maliger Evacuirung erwärmt und gewogen, dann nach Abschraubung der Metallfassung der Ballon bis in den Hals hinein mit ausgeglühtem verfilzten Asbest angefüllt und wie früher nach vorheriger Entfernung etwa eingedrungenen Wassers im Vacuo gewogen. Alle Wägungen geschahen so, dass dem Ballon ein anderer ganz gleicher als Gegengewicht diente und auf beiden Wagschalen ein das muthmasslich zu bestimmende weit überschreitendes Gewicht lag von dem man allmählich auf einer Seite so viel wegnahm, als an dieser die Substanz sich vermehrte u. s. w.

Die Zersetzung des Chlorats wurde im Magnesiabad bewerkstelligt. An dem Hahn der Fassung wurde ein 60 Centim. langes Glasrohr, zu $\frac{9}{10}$ mit feinem Silberpulver gefüllt, vorgelegt, hinter diesem zwei U Röhren mit Schwefelsäure genetztem Bimstein, und am Ende ein Entbindungsrohr, welches in eine Woolf'sche Flasche tauchte und aus dieser führte ein zweites Entwickelungsrohr in

eine Gaswanne, wo das Sauerstoffgas aufgefangen wurde. Das Erhitzen des Salzes geschah anfangs langsam und schwach, bis wieder Erstarren der geschmolzenen Masse eingetreten war, dann häufte man die Magnesia um den Ballon an, erhitzte zum dunkeln Rothglühen und deckte über die obere Parthie des Ballons ein Metallblech, auf dem glühende Kohlen sich befanden, den Hals aber erhitzte man bis 15 Centim. diesseits der Fassung ebenfalls in einem Magnesiabad bis zum dunkeln Glühen. Dasselbe geschah mit dem das Silber enthaltende Glasrohr. Trotz alledem glaubt der Verf., dass etwas, wenn auch nur äusserst wenig, Chlor der Fixirung entgangen sei. Die U Röhren zeigten niemals eine Gewichtszunahme über 0,004 Grm. so gut war das Salz getrocknet. Auch die Wägung des rückständigen Chlorkaliums wurde im Vacuo gemacht. Um eine der vier Wägungen zu ersparen, hat sich der Verf. auch eines Ballons mit zwei Hälsen bedient, davon der eine die Fassung nebst Hahn trug und sogleich mit Asbest angefüllt war, während der andere durch einen massiven Stopfen verschlossen wurde. Durch letztere Oeffnung trug man das Salz ein und verband den Ballon von der entgegengesetzten Seite mit den übrigen Apparaten. — Es ist auffallend, wie unveränderlich das Gewicht von Glasgeräthen sich erhalten hat, denn die Wägungen vor und nach den Versuchen ergaben, dass der eine Ballon von 823,917 Grm. Gewicht nach 6stündigem Erhitzen bis zum Trübwerden und 3stündiger Erkaltung 823,913, am andern Tage 823,9175 wog, der andere von 1736,409 Grm. Gewicht, wog nach 8stündigem Erhitzen und 5stündiger Erkaltung 1736,408 Grm., am andern Tage 1736,409.

Das Resultat von fünf Versuchen ist in der nachstehenden Tabelle unter den Buchstaben a—e aufgeführt, und zu ihnen dienten dreierlei verschieden bereitete Proben chlorsauren Kalis.

Die Zersetzung des Chlorats mittelst Chlorwasserstoffgas wurde in einem Ballon von hartem Glas vorgenommen. In dessen Hals war ein doppelter durchbohrter Glasstöpsel eingeschmirgelt und in dessen Bohrungen staken

dicke Glasröhren durch Reibung fest. Aussen war der Hals matt gemacht und mit einer Kautschuckkappe überzogen, deren eingefestigter Hahn eine Wägung im Vacuo ausführbar machte.

Nachdem das chlorsaure Kali in einigen Versuchen geschmolzen, in andern nicht, in den Ballon eingetragen und mit etwas Wasser übergossen war, leitete man durch das eine Glasrohr Chlorwasserstoffgas in das Wasser, während durch das andere Rohr die Gase entwichen. Diese mussten zuerst einen mit Wasser gefüllten Kugelapparat, dann eine Woolf'sche Flasche mit Wasser passiren, und zuletzt traten sie in einen Schornstein. Ist die Chlorwasserstoffentwickelung zu langsam, dann bildet sich in dem mit Eis umgebenen Ballon Chlorhydrat und dieses verhindert die weitere Zersetzung, ist sie zu rasch, dann erhöht sich die Temperatur zu sehr und die chlorige Säure explodirt. Am besten vermeidet man diess durch Anwendung geschmolzenen Chlorats. Wenn die Gase im Ballon nicht mehr gefärbt sind, ersetzt man das Eis durch heisses Wasser, giesst das Waschwasser aus dem Kugelapparat in den Ballon und verdampft das Ganze unter der Kochhitze, indem man den Hals des Ballons geneigt in eine Vorlage von hartem Glas steckt. Das trockne Chlorkalium enthält stets noch Chlorwasserstoff, welches ohne Schmelzen nicht verjagt werden kann. Da nun in einem Glassgefäss Chlorkalium nicht schmelzbar ist, so fügte der Verf. eine kleine sorgfältig gewogene Quantität chlorsaures Kali und etwas Wasser hinzu, verdampfte von Neuem (wobei stets Chlorentwickelung eintrat) und erhitzte den Inhalt im Magnesiabad ziemlich hoch. Dass bei der Verdampfung wässriger Lösungen von Chlorkalium Spuren letzteren Salzes nie mit entweichen, davon hat sich der Verf. mehrmals überzeugt. — Nach diesem Verfahren sind die Analysen f—h angestellt.

	Gewicht d. K̇ C̈l scheinbares	Gewicht d. K̇ C̈l im Vacuo	Gew. d. entwichenen Sauerstoffs scheinbares	Gew. d. entwichenen Sauerstoffs im Vacuo	Im Silberverdichtetes Chlor	Diesem entsprechender Sauerstoff	Corrigirtes Gew. des Sauerstoffs.	100 Th. K̇ C̈l gab. Sauerst.	100 Th. K̇ C̈l gab. Chlorkalium
a	69,8835	69,8730	27,3735	27,3694	0,0075	0,0068	27,3636	39,162	60,8380
b	82,1385	82,1260	32,1745	32,1697	0,0110	0,0085	32,1612	39,1605	60,8395
c	86,5140	86,5010	33,8775	33,8725	0,0025	0,0020	32,8705	39,1560	60,8440
d	132,9430	132,9230	52,0570	32,0492	0,0085	0,0060	52,0430	39,1527	60,8473
e	127,2315	127,2125	49,8205	49,8130	0,0036	0,0028	49,8102	39,1550	60,8450
							Mittel	39,1572	60,8428

	Gewicht des chlorsauren Kalis scheinbares	Gewicht des chlorsauren Kalis im Vacuo	nachträglich hinzugesetztes	in Summa	Gew. d. entwichenen Sauerstoffs schein. bares	Gew. d. entwichenen Sauerstoffs wirkliches	100 Th. K̇ C̈l gaben Sauerst.	100 Th. K̇ C̈l gaben Chlorkalium
f	58,7360	58,727	1,000	59,727	23,3865	23,3830	39,150	60,850
g	90,8810	90,7975	5,000	95,7975	37,5075	37,5020	39,147	60,853
h	142,3390	142,318	5,000	147,318	57,6925	57,6840	39,156	60,844
						Mittel	39,1510	60,8490
						Gesammtmittel	39,1540	60,8460

11. *Analyse des schwefelsauren Silberoxyds.*

Das Material zu diesen Versuchen wurde auf dreierlei Weise dargestellt:

1) Durch Umwandlung salpetersauren Silberoxyds, welches in eine im Platingefäss kochende verdünnte Schwefelsäure gegossen wurde. Das Salz, dreimal aus Wasser (mit Schwefelsäure angesäuert) krystallisirt und mit kaltem Wasser neutral gewaschen, wurde bei 350° im Luftstrom (frei von organischen Substanzen) getrocknet. Es diente zu Versuchen a und b.

2) Reines Silber wurde im Platinkessel mit concentrirter Schwefelsäure behandelt, bis etwa 330° erhitzt, um die überschüssige Schwefelsäure möglichst zu entfernen, dann mit Wasser gewaschen, im Platingefäss jenseits des Kochpunkts der Schwefelsäure erhitzt und in einem erwärmten trocknen Gefäss dicht verschlossen. Es diente zu den Versuchen c und d.

3) Ein Theil dieses Salzes wurde in den schwefelsauren Waschwässern gelöst, die Lösung langsam erkaltet

und die grossen Krystalle über 300° erhitzt. Es diente zu den Versuchen e und f.

Das Silbersulfat ist sehr beständig und kann ohne Gewichtsverlust geschmolzen werden, wenn nur die Luft, welche stets organische Materien enthält, abgehalten wird und die Schmelzung in Platingefässen vor sich geht. Denn Glas wird bei dieser Operation angegriffen. In gewöhnlicher Luft geschmolzen wird es stets grün und dann violett.

Die Zersetzung des schwefelsauren Silberoxyds bewerkstelligt man mittelst Wasserstoff, welches über das in einem gewogenen Glasrohr befindliche Salz, geleitet wurde. Das Wasserstoff war nach Dumas Vorgange bereitet und wurde durch geschmolzenes Kalihydrat getrocknet. Das in einem Magnesiabad liegende und in seinem letzten Drittel nicht angefüllte etwas geneigte Glasrohr wurde zuerst mit Wasserstoff gefüllt, dann von vorn nach hinten allmählich erhitzt. Wenn die Temperatur eben zur Zersetzung ausreichte, verflüchtigte sich $\dot{H}\bar{S}$, welche in dem heissen leeren Drittel durch den Wasserstoff zersetzt wurde und hier zeigte sich dann ein Silberspiegel. Bei möglichst niedriger Temperatur kann man im Wasserstoffstrom die Schwefelsäure vom Silbersalz fast ohne weitere Zersetzung abdestilliren. Indessen ein wenig Schwefelsilber bildet sich stets und man darf daher die Operation nicht früher beendigen, bis der aus dem dunkelroth glühenden Rohr austretende Wasserstoff auf Bleipapier nicht mehr reagirt.

Nach dem Wägen im luftleeren Raum wurde das Silber stets in Salpetersäure gelöst, wobei niemals sich Schwefel abschied und die Glasröhre von Neuem gewogen, wobei sich nur eine Gewichtsverminderung von 0,002 Grm. herausstellte.

Das Resultat der Analysen war:

	Gewicht des $\dot{A}g\dddot{S}$		Gewicht des Silbers		100 Th. $\dot{A}g\dddot{S}$ gaben Silber
	scheinbares	wirkliches	scheinbares	wirkliches	
a	72,141	72,137	49,922	49,919	69,200
b	60,2545	60,251	41,6945	41,692	69,197
c	81,028	81,023	56,074	56,071	69,204
d	83,120	83,115	57,5265	57,523	69,209
e	55,7195	55,716	38,5615	38,5595	69,207
f	63,926	63,922	44,238	44,2355	69,202
				Mittel	69,203

Vergleicht man nun die Resultate der angeführten Versuche mit den Zahlen, die nach Prout's Hypothese statt ihrer erhalten werden müssen, so ergeben sich solche Differenzen, dass sie der Verf.. nach der Genauigkeit der Wägungen, der Zuverlässigkeit seiner Methoden und der möglichsten Reinheit der angewandten Materialien nicht mehr in die Grenze der Fehlerquellen glaubt verweisen zu dürfen. Diese Annahme wird überdiess unterstüzt, durch die Uebereinstimmung der Resultate früherer Forscher mit denen des Verf. rücksichtlich einiger der untersuchten Stoffe und durch die grosse Uebereinstimmung der Zahlen für dieselben Verbindungen, obwohl letztere auf verschiedene Weisen dargestellt und nach verschiedenen Methoden untersucht wurden. Wenn man daher nicht annehmen will, dass manche Verbindungen durch irgend einen *unbekannten* Stoff verunreinigt gewesen seien — welche Möglichkeit freilich nicht in Abrede gestellt werden kann — dann sprechen die Zahlen ihrer Analyse zu stark gegen Prout's Annahme, vorausgesetzt, dass man an den Methoden der Untersuchung keinen Makel aufzufinden vermag.

Stellen wir die Zahlen zusammen, so ergiebt sich folgende Uebersicht. Angenommen, die Atomgewichte nach Prout seien für

Chlor	35,5
Schwefel	16,0
Stickstoff	14,0
Silber	108,0
Kalium	39,0
Natrium	23,0
Blei	103,5

so ist das Verhältniss zwischen

	nach Prout.	nach dem Verf.
Silber u. Chlor	= 100: 32,870	= 100: 32,8445
„ „ Schwefel	= 100: 14,814	= 100: 14,852
„ „ Silbernitrat	= 100: 157,404	= 100: 157,473
„ „ Chlorkalium	= 100: 68,981	= 100: 69,103
„ „ Chlornatrium	= 100: 54,166	= 100: 54,2078
„ „ Chlorammonium	= 100: 49,537	= 100: 49,5944
$\dot{\mathrm{Ag}}\dddot{\bar{\mathrm{N}}}$ und KCl	= 100: 43,823	= 100: 43,878
„ „ NH_4Cl	= 100: 31,470	= 100: 31,488
Blei und $\dot{\mathrm{Pb}}\dddot{\mathrm{N}}$	= 100: 159,903	= 100: 159,969
„ „ $\dot{\mathrm{Pb}}\bar{\mathrm{S}}$	= 100: 146,376	= 100: 146,427
$\dddot{\mathrm{K}}\mathrm{Cl}$ und KCl	= 100: 60,8163	= 100: 60,846
$\dot{\mathrm{Ag}}\bar{\mathrm{S}}$ und Silber	= 100: 69,230	= 100: 69,203

Nimmt man die Beziehungen zwischen Silber und Chlor und zwischen Silber und Silbersulfat aus, so ergiebt sich überall eine Differenz über die Abweichungen der Mittel hinaus zwischen Prout's Zahlen und denen des Verf., die sich herausstellt

für AgS = $\frac{38}{14814}$ d. i. 8 Mal grösser als zwischen Minimum und Maximum der Versuche,

für $\dot{\mathrm{Ag}}\dddot{\bar{\mathrm{N}}}$ = $\frac{71}{157404}$ d. i. 4 Mal grösser als zwischen Minimum und Maximum der Versuche,

für Ag : KCl = $\frac{122}{68981}$ d. i. 13½ Mal grösser als zwischen Minimum und Maximum der ersuche,

für Ag:NaCl $= \frac{42}{54166}$ d. i. 14 Mal grösser als zw

Minimum und Maximum der Versuche,

für Ag:NH_4Cl $= \frac{57}{49537}$ d. i. 6 Mal grösser als zw

Minimum und Maximum der Versuche,

für $\dot{A}g\overset{\because\because}{N}$:KCl $= \frac{55}{43823}$ d. i. 3 Mal grösser als zw

Minimum und Maximum der Versuche,

für $\dot{A}g\overset{\because\because}{N}$:$NH_4Cl$ $= \frac{18}{31470}$ d. i. 6 Mal grösser als zw

Minimum und Maximum der Versuche,

für $\dot{P}b\overset{\because\because}{N}$ $= \frac{66}{159903}$ d. i. 3 Mal grösser als zwischen

mum und Maximum der Versuche,

für $\dot{P}b\overset{\cdot\cdot}{S}$ $= \frac{51}{146376}$ d. i. 2 Mal grösser als zwischen

mum und Maximum der Versuche.

Die Zahlen für die Atomgewichte der obengen: Körper berechnen sich nach den angeführten Ver reihen folgendermaassen:

Aus der Zersetzung des chlorsauren Kalis, welcl Sauerstoff enthält

39,154	nach	Stas,
39,150	„	Berzelius,
39,156	„	Pelouze,
39,161	„	Marignac,

ergiebt sich, das Gewicht des Sauerstoffs = 8 gese

	Chlorkalium	=	74,59	
	Silber	=	107,943	
	Chlor	=	35,46	nach Marignac
	Kalium	=	39,13	
	Natrium	=	23,05	
	Ammonium	=	18,06	
Daraus f.	Stickstoff	=	14,041	
	Schwefel	=	16,0371	
	Blei	=	103,453	(aus d. Synthese (
			103,460	(„ „ „ „

Vergleicht man in dieser Zahlentabelle die Gewichte des Ammoniums und Stickstoffs mit einander, so ergiebt sich eine Differenz von 4,02 zwischen beiden und diese sollte 4,00 sein. Daraus folgt, dass entweder die Synthesen des Silbernitrats falsch sind, oder dass das Atomgewicht des Wasserstoffs um $\frac{1}{200}$ seines Werths unrichtig bestimmt ist. Der Verf hält das Letztere für wahrscheinlich und wird zur näheren Feststellung der Thatsache die Untersuchung über die Zusammensetzung des Wassers nach einer neuen Methode wieder aufnehmen.

XII.
Ueber einige Salze der Selensäure.

Mit besonderer Rücksicht auf die Zusammensetzung isomorpher Verbindungen hat E. Wohlwill einige Salze der Selensäure studirt. (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXIV, 169).

Unter den wenigen bisher bekannten Darstellungsweisen der Selensäure hat der Verf. eine als besonders bequem eingeschlagen, nämlich die Umwandlung der selenigen Säure durch Chlor bei Anwesenheit von Wasser. Man hat von dieser Methode wahrscheinlich desshalb so selten Gebrauch gemacht, weil man sich ihrer nur zur Bereitung von Salzen, nicht aber der freien Säure bedienen darf. Denn die gleichzeitig entstehende Salzsäure ($\ddot{Se}$, $\dot{H}$ und $Cl = \dddot{Se}$ und HCl) reducirt selbst in der Kälte ein wenig, bei gelindem Erwärmen aber vollständig die gebildete Selensäure zu seleniger Säure. Wenn man aber, wie der Verf. es that, eine hinreichende Menge von kohlensaurem Kupferoxyd zu der Lösung von seleniger Säure hinzugefügt und bis zur völligen Lösung des Salzes Chlor einleitet, hierauf, nachdem das freie Chlor bei niedriger Temperatur an der Luft verdampft ist, die Flüssigkeit mit kohlensaurem Kupferoxyd neutralisirt, so erhält man eine

von seleniger Säure fast ganz freie Lösung von Kupferchlorid und selensaurem Kupferoxyd. Denn das selenigsaure Kupferoxyd, welches etwa unverwandelt geblieben, scheidet sich als unlöslicher blauer Niederschlag aus. Das selensaure Kupferoxyd lässt sich vom Chlorid leicht entweder durch Krystallisation oder durch Ausfällung mittelst Weingeists trennen. Der bläulich weisse Niederschlag des Seleniats muss jedoch schnell filtrirt werden, bevor er krystallinisch wird, sonst hüllt er leicht vom Chlorid ein. Durch Krystallisation ist dann das Salz zu reinigen. Je reicher die Lösung an Kupferchlorid ist, um so schöner und schärfer bilden sich die Krystalle des Seleniats aus und desto mehr einzelne Individuen erhält man. Reine Krystalle aber erhält man erst durch drei- bis viermaliges Umkrystallisiren.

In wenig Wasser gelöst und durch Schwefelwasserstoff zersetzt, gewinnt man aus ihnen leicht die Selensäure vollständig. Aus dem selensauren Bleioxyd lässt sich durch Schwefelwasserstoff nur sehr schwierig und selbst nach wiederholter Behandlung kaum vollständig die Säure abscheiden, da das Schwefelblei immer einen Antheil selensaures Salz einhüllt.

Der Verf. hat bei Gelegenheit der Darstellung seleniger Säure eine Beobachtung gemacht, welche Vorsicht bei diesem Experiment empfiehlt, um sich vor starken Verlusten zu schützen. Sobald nämlich die concentrirte Lösung ihre letzten Antheile Wasser und Salpetersäure abzugeben im Begriff ist, geräth sie momentan in heftiges Wallen und unter einem explosionsartigem Stosse erfolgt die Krystallisation der selenigen Säure, während ein namhafter Antheil davon in weissen Nebeln sich verflüchtigt. Ganz besonders auffällig ist diess Phänomen, wenn recht reines Selen zur Oxydation gedient hatte. Man muss daher diese Operation in einer Retorte vornehmen und den Inhalt der Vorlage nicht verwerfen, wenigstens nicht den, welcher gegen Ende des Verdampfens aufgesammelt ist.

Die Versuche des Verf. isomorphe Salze zusammen krystallisiren zu lassen, umfassen besonders die Gruppe

der Form des Eisenvitriols und da er mehrfach je ein Sulfat und Seleniat verschiedener Basen unter einander mischte, so liess sich hier Aufschluss über die noch zweifelhafte Ansicht erwarten, ob in solchen Fällen die Anwesenheit von vier Salzen anzunehmen sei und ob sich diese Anwesenheit irgendwie in der Krystallisation der Salze bemerkbar mache.

Eisenvitriol und selensaures Kupferoxyd krystallisiren in der Form des Eisenvitriols, wenn die Mischung nicht mehr Kupfersalz als Eisensalz enthält, die Krystalle sind langgezogene Prismen einfachster Combination; sie bestehen aus $\left.\begin{matrix}\frac{1}{2}\dot{Fe}\overline{S}\\ \frac{1}{2}\dot{Cu}\overline{Se}\end{matrix}\right\} + 7\dot{H}$.

Eisenvitriol und selensaures Nickeloxydul verhalten sich wie die vorige Mischung. Die Krystalle sind weisslich grün, verändern sich schnell an der Luft und bestehen aus $\left.\begin{matrix}\frac{1}{2}\dot{Fe}\overline{S}\\ \frac{1}{2}\dot{Ni}\overline{Se}\end{matrix}\right\} + 7\dot{H}$, obwohl das selensaure Nickeloxydul für sich nie mit 7 Aeq. Wasser krystallisirt. Es versteht sich wohl von selbst, dass auch grössere Mengen Niekelsalz in die Verbindung mit Eisenvitriol eingehen können, die obige Zusammensetzung besass der erste Krystallanschuss von der Eisenvitriolgestalt.

Schwefelsaure Magnesia und selensaures Kupferoxyd. Aus einer Mischung von etwa ¼ Kupfersalz und ¾ Talkerdesalz schiessen blassblaue Krystalle von der Eisenvitriolform an, die nahezu aus $\left.\begin{matrix}\frac{3}{4}\dot{Mg}\overline{S}\\ \frac{1}{4}\dot{Cu}\overline{Se}\end{matrix}\right\} + 7\dot{H}$ bestehen. Analog fand Lefort eine Mischung des Handels von Zink- und Kupfervitriol.

Zinkvitriol und selensaures Kupferoxyd, in denselben Verhältnissen wie die beiden vorigen Salze gemischt, geben zuerst etwas Salz von Farbe und Form des Kupfervitriols, dann blassblaue Krystalle von einfachster Gestalt des Eisenvitriols und der Zusammensetzung $\left.\begin{matrix}\frac{3}{4}\dot{Zn}\overline{S}\\ \frac{1}{4}\dot{Cu}\overline{Se}\end{matrix}\right\} + 7\dot{H}$.

Nickelvitriol und selensaures Kupferoxyd, ersteres Salz im Ueberschuss, gaben zuerst rhombische, dann Krystalle von Eisenvitriolform und grüner Farbe, sehr leicht verwitternd.

In den Mischungen selensaurer Salze unter sich scheint die Form des Kupfervitriols eine hervorragende Rolle zu spielen.

Selensaures Eisenoxydul lässt sich nur in Kohlensäure oder Wasserstoffgas unzersetzt aufbewahren; es krystallisirt bei 0^0 mit den verwickeltelten Flächen des Eisenvitriols. Die Krystalle verlieren beim Aufbewahren Wasser, werden matt und bilden ein Aggregat Krystalle von anderer Form. In höherer Temperatur scheidet es sich in Gestalt des Kupfervitriols aus mit 5 Aeq. Wasser, und daher rührt es augenscheinlich, dass in den Mischungen selensaurer Salze unter einander die Form des Kupfervitriols die herrschende ist, da die Seleniate des Zinks und Nickels ebenfalls bei gewöhnlicher Temperatur mit 5 Aeq, Wasser krystallisiren.

Nur das selensaure Kupferoxyd und Nickeloxydul geben zuerst monoklinische Krystalle, wenn sie zu gleichen Theilen gemischt sind, und diese bestehen aus $\left.\begin{matrix}\frac{1}{2}\dot{Ni}\\ \frac{1}{2}\dot{Cu}\end{matrix}\right\}\ddot{Se} + 7\dot{H}$. Darnach erhält man quadratische Krystalle, in denen jedoch viel Kupfersalz enthalten ist.

Dagegen liefern die Seleniate des Kupfers und Zinks keine monoklinen Gestalten, sondern nur solche von Kupfervitriolform.

Die den Alaunen entsprechenden Verbindungen der Selensäure verhalten sich ganz wie die wirklichen Alaune, was ihre Krystallform anlangt. Dagegen sind alle leicht löslich in kaltem Wasser und der Natronalaun ist nur schwer in kleinen Krystallen zu erhalten. Am schwierigsten ist der Chromalaun der Selensäure darzustellen, weil während der Reduction der Chromsäure bei zu hoher Temperatur die nicht krystallinische Modification entsteht.

Genaueres über selensaure Kali-Thonerde hat schon früher A. Weber mitgetheilt.

Die analytische Bestimmung der Selensäure neben der Schwefelsäure hat der Verf. nach Berzelius Methode durch Glühen der Barytsalze im Wasserstoffstrom so unzulänglich gefunden, dass er sich zu einer indirecten Bestimmungsweise veranlasst sah. Er schmolz das gewogene Gemenge der Barytsalze mit kohlensauren Alkalien und erfuhr aus dem $\dot{B}a\ddot{C}$ den Gehalt an Baryt. Da nun 0,6566 Th. $\dot{B}a$ in 1 Th. $\dot{B}a\dddot{S}$ und 0,5472 Th. in 1 Th. $\dot{B}a\dddot{S}e$ enthalten sind, so genügten zur Berechnung folgende Gleichungen, in welchen bedeuten: A das Gesammtgewicht der beiden Barytsalze, x das des schwefelsauren, y das des selensauren Baryts und a den Barytgehalt in beiden Salzen.

$$y = \frac{0,6566\,A - a}{0,6566 - 0,5472}$$

$$x = A - y.$$

Ausserdem wurde zur Controle in dem Filtrat von kohlensauren Baryt durch schweflige Säure das Selen reducirt, was freilich keine sehr zuverlässigen Zahlen liefert. Es ist aber auch die Bestimmung durch Schmelzen der Barytsalze nicht ganz genau, weil beim Verbrennen des Filtrums stets etwas Selensäure reducirt wird. Daher stehen auch in den sämmtlichen Analysen die Zahlen für die Selensäure unter den berechneten.

XIII.

Die Arsenikesser in Steiermark.

Beobachtungen zusammengestellt von

Dr. Eduard Schäfer
k. k. Professor an der medic.-chirurg. Lehranstalt zu Gratz.

(Aus den Sitzungsbr. d. k. k. Akad. d. Wissensch. zu Wien. XLI. Bd.)

Dass es in Steiermark Leute gibt, die Arsenik essen, war vielen Aerzten hier zu Lande schon lange bekannt,

wurde von Männern der Wissenschaft, welche die Obersteiermark besuchten, ebenfalls erwähnt, von Anderen aber wieder geleugnet und dabei besonders hervorgehoben, dass dergleichen Individuen eine weisse Substanz geniessen, die jedoch nichts Anderes als Kreide wäre, um ihrer Umgebung den Schein zu bewahren, dass der Genuss des Arseniks sie vor allen Krankheiten schütze, und um durch diese Täuschung ihren anderweitigen Arzneihandel, den sie als Kurpfuscher treiben, zu begünstigen.

Gerüchte, Thatsachen in dieser Beziehung mussten ohne Bedeutung bleiben, so lange nicht der Beweis durch die chemische Untersuchung eines Secretes von einem vermeintlichen Giftesser hergestellt werden konnte.

Einen solchen Beweis lieferten wir unter Anderem im Julihefte 1857 der Sitzungsberichte der mathematisch-naturwissenschaftlichen Classe der kaiserlichen Akademie der Wissenschaften, Band XXV, Seite 489; der dort erwähnte und untersuchte Harn eines Gebirgsträgers enthielt deutlich Arsen.

Diese veröffentlichte Thatsache musste vieles Interesse erregen, und, obwohl dieselbe als chemische Beobachtung vereinzelt dastand, die damals noch sparsam bekannten ärztlichen Beobachtungen bestätigen.

Geleitet durch die Wichtigkeit, welche dieser Gegenstand in gerichtlicher Beziehung hat, veranlasste der k. k. Landes-Medicinalrath Herr Dr. Julius Edler von Vest ein Rundschreiben an die meisten Aerzte, ihre Erfahrungen diessfalls mitzutheilen. Es liefen 17 Berichte aus allen Gegenden von Steiermark ein, von welchen die aus dem nördlichen und nordwestlichen Theile von grossem Interesse sind*).

Der Raum dieser Blätter erlaubt es nicht, die detaillirten ärztlichen Erfahrungen mitzutheilen und wir wollen daher nur, aus dem Ganzen Folgendes wiedergeben.

---

*) Werthvolle Aufzeichnungen liegen unter Anderen vor von den Herren Doctoren Schidler in Lamprecht, Holler in Hartberg, Kropsch i Leoben und Knappe in Oberzeiring.

Verbreitung der Arsenikesser.

Der nördliche und nordwestliche Theil des Landes ist der Sitz der Arsenikesser; so zählt z. B. der Bezirk Hartberg 40, der Bezirk Lamprecht, Leoben, Oberzeiring viele Arsenikesser; vereinzelte Beobachtungen liegen von anderen Bezirken vor. Der Süden von Steiermark ist frei davon, nur in der Gegend von Pettau werden wieder Arsenikesser namhaft gemacht.

Form und Dosis des Arsenikgenusses.

Vor allem wird der weisse Arsenik genossen, auch der gelbe käufliche, und der in der Natur als Auripigment vorkommende gelbe Arsenik.

Arsenikesser beginnen mit der Dosis von der Grösse eines Hirsekorns und steigen nach und nach bis zu Dosen von der Grösse einer Erbse; von Aerzten gewogene Mengen, welche vor ihren Augen verzehrt wurden, sind 2, 4½, 5½ Grane arseniger Säure!

Diese allgemein sowie genau bezeichneten Mengen nehmen sie entweder täglich oder jeden zweiten Tag, oder ein bis zweimal in der Woche; im Bezirke Hartberg herrscht folgende Sitte: „Zur Zeit des Neumondes wird mit dem Genusse des Arseniks ausgesetzt, im zunehmenden Monde mit der relativ kleinsten Gabe angefangen und bis zur Zeit des Vollmondes gestiegen, vom Tage des Vollmondes an wird die Gabe vermindert, und dabei in steigender Dosis von Tag zu Tag Aloë genommen, bis starke Diarrhöe erfolgt."

Gleich nach dem Genusse enthält man sich des Trinkens; so wie einige Arsenikesser Mehlspeisen dem Fleischgenusse vorziehen, hüten sich Andere vor dem Fettgenusse; der grössere Theil aber verträgt alle Speisen und ist dem Genusse geistiger Getränke sehr ergeben. Die älteren, d. h. länger dem Genusse des Arseniks ergebenen Individuen empfinden bald nach der Einnahme eine angenehme Wärme im Magen, erbrechen sich auch bei grösse-

ren Dosen nicht und empfinden höchstens bei übermässigem Genusse eine Eingenommenheit des Kopfes.

Stand, Geschlecht und Alter.

Arsenikesser sind in der Regel starke, gesunde Leute, zumeist der niederen Volksclasse angehörig — Holzknechte, Pferdeknechte, Schwärzer, Waldhüter. —

Obwohl das weibliche Geschlecht dem Arsenikgenuss nicht abhold ist, so gehört doch die grösste Zahl der Arsenikesser dem männlichen Geschlechte an, sie verfallen schon oft im frühen Alter (18. Jahr) in diese Gewohnheitssünde und werden dabei alte Leute (76 Jahre); dabei sind sie muthig und rauflustig — und von regem Geschlechtstriebe; letzteres ist in mehreren Berichten als ein Merkmal des Arsenikgenusses angeführt.

Veranlassung zum Arsenikessen ist der Wunsch „gesund und stark zu bleiben“ und sich dadurch vor Krankheiten jeder Art zu schützen; selten wird der Arsenikgenuss bei schon Kränkelnden begonnen, obwohl (von einer Seite bestritten) er auch gegen Schwerathmigkeit gebraucht wird.

Gewöhnlich bleibt der Arsenikesser auch bei längerem Genusse (20—30 Jahre) gesund, fühlt bei geringeren Dosen und zeitweiligem Aussetzen des Giftes eine Schwäche des ganzen Körpers, die denselben zu erneutem Genusse ansporn t.

Obwohl die unverwüstliche, durch die härtesten Lebenseinflüsse gestählte Gesundheit unserer Aelpler einen Panzer gegen den Arsenik bildet, und der langsame und mit kleinen Dosen beginnende, nach und nach steigende Genuss den Organismus zur Aufnahme grösserer Mengen vorbereitet findet, so enden doch gewiss viele Arsenikesser mit einem Siechthume ihres sonst unverwüstlichen Körpers. —

Der Grund, warum der Genuss des Arseniks eine so grosse Verbreitung hat, dürfte darin zu suchen sein, weil dessen Anwendung und anscheinend günstige Wirkung

bei Pferden, die schon lange bekannt ist, auch den Menschen dazu verlockte.

Nach Schilderung dieser interessanten und genau documentirten Erhebungen gehen wir zur Analyse des Harns eines Arsenikessers über, welcher uns durch die gütige Verwendung des Herrn Dr. Knappe aus Oberzeiring zukam. Derselbe sammelte den Harn sorgfältig und schickte denselben in Fläschchen, versiegelt und wohl verpackt ein.

Die Angaben über diesen Arsenikesser sind folgende: „Johann W . . . . . r, 30 Jahre alt, klein, kräftig gebaut, die Musculatur stark entwickelt, seines Erwerbes ein Holzknecht, war stets gesund. Derselbe isst Arsenik seit 12 Jahren; anfangs nahm er ganz kleine Körnchen, später wöchentlich zweimal grössere Stückchen; in den ersten Wochen fühlte er eine grosse Schwäche, welche sich aber immer nach einer neuen Einnahme wieder verlor; dabei habe er niemals ein Brennen im Halse oder dem Magen verspürt. Nur einmal als er nach Genuss eines grösseren Quantums geistiger Getränke, um sich angeblich das Unwohlsein zu vertreiben, ein ungefähr Feldbohnen grosses Stück weissen Arsenik (!) genommen habe, fühlte er grosse Eingenommenheit des Kopfes.

Die Beobachtung begann am 21. Februar d. J. An diesem Tage will er bereits ein Stückchen weissen Arsenik eingenommen haben; am 22. Februar nahm er ein Stückchen weissen Arsenik, es wog $4\frac{1}{2}$ Grane, zerknirschte es mit den Zähnen und verzehrte es in Gegenwart des Herrn Dr. Knappe; ebenso am 23. ein Stückchen, es wog $5\frac{1}{2}$ Grane. Er ass während dieser Zeit mit Appetit die ihm vorgesetzten Speisen, trank viel geistige Getränke, und entfernte sich ganz wohl am 24. Februar; er gestand, dass er drei- bis viermal in der Woche die oben bezeichneten Mengen zu sich nehme.

Analyse des Harns.

Vom 21. Februar. Die überschickte Menge betrug 460 C.C., es war blos ein Theil der täglichen Harnmenge.

Nachdem derselbe im Wasserbade ein wenig eingedampft war, wurden die organischen Substanzen desselben mit Salzsäure und chlorsaurem Kali zerstört; nach dem Erkalten und Filtriren wurde durch 18 Stunden in die auf 70° Cels. erwärmte Flüssigkeit gewaschenes Schwefelwasserstoffgas eingeleitet, und nach längerem Stehen die früher kalt mit Schwefelwasserstoffgas gesättigte Flüssigkeit durch Filtriren von dem entstandenen Niederschlage getrennt, derselbe dann mit Schwefelwasserstoffwasser ausgewaschen und im Filter mit Ammoniak digerirt; das gelöste wurde im Wasserbade abgeraucht, der Rückstand mit Salpetersäure zwei Stunden lang oxydirt, und nach dem Abrauchen derselben, mit Schwefelsäure bis auf 150° Cels. erwärmt; nach dem Erkalten wurde mit Wasser verdünnt und die ausgeschiedenen organischen Substanzen durch Filtriren getrennt.

Diese Lösung wurde, nachdem sie mit Ammoniak alkalisirt war, mit einer ammoniakhaltigen Bittersalzlösung, der nur soviel Salmiak zugesetzt war, als zur Lösung der gefällten Magnesia nothwendig war, versetzt, und die wenigen nach 72 Stunden an den Wandungen des Glases sich absetzenden Krystalle nach dem Abfiltriren der Flüssigkeit vom Filter in verdünnter Schwefelsäure gelöst, und die Lösung in einen, durch eine halbe Stunde arsenfreies Wasserstoffgas entwickelnden Marsh'schen Apparat geschüttet; nach längerem Glühen des entweichenden Gases konnte blos ein kleiner brauner Anflug hinter der geglühten Stelle erhalten werden, welcher jedoch in einem langsamen Strome von Schwefelwasserstoffgas gelinde erwärmt, citronengelb wurde; dieser citronengelbe Anflug verflüchtigte sich in einem Strome von salzsaurem Gase nicht.

Wir führen diese bekannte Methode, weil es sich um einen so wichtigen Gegenstand handelt, ausführlich an, um uns auch bei den folgenden Untersuchungen darauf zu beziehen.

Die überschickte Harnmenge des 22. Februar betrug 625 C.C.; sie lieferte bei der quantitativen Bestimmung (wie oben) nur Spuren von arsensaurer Bittererde-Ammo-

niumoxyd; daraus bildete sich im Marsh'schen Apparate ein exquisiter Arsenspiegel.

Untersuchung desselben.

Er wurde in drei Theile getheilt: ein Theil verflüchtigte sich leicht mit weissen Dämpfen, die nach Knoblauch rochen; der zweite Theil wurde im Schwefelwasserstoffstrome bei Erwärmung desselben citronengelb und verflüchtigte sich in einem Strome von salzsaurem Gase nicht; der dritte Theil wurde in einem Tropfen Salpetersäure von 1,3 spec. Gew. gelöst, zur Lösung ein Tropfen salpetersaure Silberoxydlösung hinzugelassen, und mit einem Glasstabe Ammoniakflüssigkeit hinzugetupft, es entstand dabei eine gelbe Trübung.

Der Urin des 23. Februar wurde in einem Fläschchen versiegelt aufbewahrt, um allenfällige Zweifel über diesen Gegenstand durch ein vorhandenes Object auszugleichen.

Urine von andern Arsenikessern konnten ungeachtet der Mühe, die man dem Gegenstande schenkte, nicht übermittelt werden, weil der wirkliche Arsenikesser den Genuss verheimlicht und sich desshalb nicht kennzeichnen will.

Obwohl beiläufig nur ein Drittheil einer Tagesharnmenge der Untersuchung zu Gebote stand, so stehen doch die gefundenen Spuren des Arseniks im Harne mit dessen Einnahme nicht im Einklange. Wenn man jedoch die schwere Löslichkeit der arsenigen Säure so wie die langsame Ausscheidung derselben nach erfolgter Resorption berücksichtigt und bedenkt, dass der grössere Theil durch den Stuhlgang entleert werden dürfte, so sind die gefundenen Spuren des Arseniks im Harne leicht begreiflich.

Auch bestätigen die nachfolgenden Analysen des Blutes sowie der Se- und Excrete eines Pferdes die Richtigkeit des vorstehenden.

Zu den unfreiwilligen Arsenikessern in Steiermark gehören noch die nutzbaren Hausthiere. Ueber das Arsenikfüttern bei Pferden beklagen sich viele Landwirthe, können jedoch ihren Bediensteten desshalb nicht auf die

Spur kommen, weil dieselben heimlich Arsenik dem Futt
einstreuen.

Da in den Berichten grosse Gaben benannt werde
welche dem Pferdefutter einverleibt werden, so war
wichtig, darüber genaue, mit den Analysen der Se- un
Excrete in Verbindung stehende Beobachtungen anzuste
len; dazu diente ein vierjähriges Pferd von der st. s
Thierheilanstalt, welches wegen ausgebreiteter Speiche
fisteln unheilbar, und desshalb zur Vertilgung bestimn
war.

Der provisorische Director dieser Anstalt, Hr. Lande
thierarzt Dr. Ritter von Koch war so gefällig, die Ve
suche anzustellen und seine Beobachtungen darüber m
mitzutheilen.

Das Pferd erhielt in dem Zeitraume von 23 Tagen
steigender Gabe, die mit 5 Gran am ersten Tage bego
nen und mit 100 Gran am letzten endete — 555 Gra
arseniger Säure.

In den ersten zwei Drittheilen der Beobachtungsze
liess sich ausser einer auffallenden Munterkeit, die si
bis zur Aufgeregtheit steigerte, an dem Thiere nichts we
teres beobachten; an dem Drüsenleiden war keine bemer
bare Veränderung; am Schlusse des zweiten Drittheils d
Beobachtungszeit entstand Diarrhöe (das Thier litt üb
gens schon vor dem Gebrauche des Arseniks an Dar
katarrh); es wurde desshalb durch drei Tage der Arsen
ausgesetzt. — An den kranken Drüsen entstanden ne
Geschwürbildungen.

In den letzten drei Tagen der Beobachtungszeit wu
den dem Thiere 50, 60, 100 Grane arseniger Säure vo
ständig einverleibt; es zeigte sich bei diesen grossen D
sen keine auffallende Erscheinung — zwölf bis fünfze
Athemzüge, fünfzig bis sechzig Pulsschläge in der Minu
— es harnte öfters und sparsam.

An dem letzten Beobachtungstage wurden die Exc
mente, der Harn, der Speichel, der während einer Füt
rung aus den Fisteln sich entleerte, sowie das durch ein
Aderlass gewonnene Blut gesammelt und diese Objec
wie folgt, einer chemischen Analyse unterzogen.

Die Untersuchungsmethode war die oben angeführte. Die Analysen lieferten folgende Resultate:

I. In 53 C.C. Speichel war nur eine Spur von Arsen nachweisbar.

II. Der während 24 Stunden mit der grössten Genauigkeit gesammelte Harn betrug nur 29,96 C.C. — eine sehr geringe Quantität; ein Liter davon enthielt 0,012 Grm. arsensaure Bittererde-Ammon mit ein Aeq. Wasser, welche 0,006 Grm. oder 0,082 Granen arseniger Säure entsprechen; somit war in der ganzen Harnmenge 0,018 Grm. oder 0,246 Grane arseniger Säure enthalten.

III. Achtzehn Loth Blut enthielten 0,03 Grm. arsensaure Bittererde-Ammon mit ein Aeq. Wasser, welche 0,0156 Grm. oder 0,214 Grane arseniger Säure entsprechen.

IV. Von 5 Pfd. Excrementen wurden 20 Lth. untersucht; sie enthielten 0,15 Grm. arsensaurer Bittererde-Ammon mit ein Aeq. Wasser, diese entsprechen 0,079 Grm oder 1,08 Granen arseniger Säure; in den sämmtlichen Excrementen, vorausgesetzt, wenn die Vertheilung eine gleichmässige wäre, war 8,64 Grane arsenige Säure zu finden.

Es muss hier noch bemerkt werden, dass bei diesem Pferde die ausgebreiteten Speichelfisteln bis auf zwei kleine Fistelöffnungen heilten und dieses ohne weiteres Zuthun; es wurde entlassen.

Es wird als eine bekannte Thatsache erzählt, dass Pferde bei Jahre langem Gebrauche des Arseniks fett und muthig werden, dass aber auch beim plötzlichen Aussetzen des Arseniks dieselben ebenso schnell zu Grunde gehen.

Ueber den Zusatz des Arseniks zum Futter des Rindes und anderer Hausthiere enthalten die Berichte ebenfalls Andeutungen; der chemische Nachweis konnte jedoch bis jetzt noch nicht geführt werden.

Diese Beobachtungen sind desshalb von Interesse, weil sie zeigen, wie schnell sich der Organismus einem so heftig wirkenden Gifte accommodirt, sie zeigen ferner, dass die Ausscheidung des Giftes durch die Nieren eine geringe und desshalb lange andauernde, die Anhäu-

fung desselben im Blute eine ziemlich bedeutende ist, da jedoch ein namhafter Theil des Giftes durch den Darm canal entleert werde.

Es wird wohl lange dauern bis eine so eingewurzel die kräftigste Körperconstitution untergrabende Gewoh heitssünde ausgerottet sein wird. Hängen doch die häufigen Vergiftungen hier im Lande (denn während serem zweijährigen Wirken als Gerichtschemiker wa unter zwanzig Vergiftungsfällen — dreizehn Arsenik-v giftungen) mit diesem so genau gekannten und über vorkommenden Gifte zusammen.

XIV.

Ueber die mehratomigen Basen der Stick stoff-, Phosphor- und Arsen-Reihe.

Von

A. W. Hofmann.

(Aus d. Sitzungsbr. d. k. Preuss. Acad. zu Berlin. October 1860

Bei der Fortsetzung meiner Versuche über die meh atomigen Ammoniak-Abkömmlinge, deren Studium mi seit längerer Zeit beschäftigt, bin ich zu einigen allg meinen Anschauungen über die Construction dieser Kö pergruppe gelangt, welche ich mir erlaube, der Academ vorzulegen.

Betrachten wir zunächst die Basen, welche der Wec selwirkung zwischen Monaminen und zweiatomigen Chl rüren oder Bromüren ihre Entstehung verdanken, un wählen wir, um das Allgemeine im Concreten sich abspi geln zu lassen, als Beispiel der Letzteren das Aethyle dibromür.

Dieser Körper vermag, je nach den Umständen, en weder zwei oder ein Molekül Monamin zu fixiren; es en

stehen zwei Reihen von Salzen, die eine zweiatomig, die andere einatomig, deren Zusammensetzung, wenn man den Fall des Ammoniaks selber ins Auge fasst, in folgender Formel gegeben ist:

I. Zweiatomige Reihe	II. Einatomige Reihe.
Aethylen-Basen	Bromoäthyl-Basen
$[(\text{Є}_2H_4)''H_6N_2]''Br_2$	$[(\text{Є}_2H_4Br)H_3N]Br$
$[(\text{Є}_2H_4)''_2H_4N_2]''Br_2$	$[(\text{Є}_2H_4Br)_2H_2N]Br$
$[(\text{Є}_2H_4)''_3H_2N_2]''Br_2$	$[(\text{Є}_2H_4Br)_3HN]Br$
$[(\text{Є}_2H_4)''_4N_2]''Br_2$	$[(\text{Є}_2H_4Br)_4N]Br$

Es sind diess nicht die einzigen Verbindungen, welche sich in der gedachten Umbildung erzeugen können. Das in den Salzen der zweiten Reihe vorhandene Brom lässt sich ganz oder theilweise als Bromwasserstoffsäure eliminiren, gebildet entweder auf Kosten vorhandenen Wassers — in welchem Falle sich dem Brom die Atomgruppe HO substituirt — oder auf Kosten des Aethylens selber, in welchem Falle sich vinylirte Verbindungen erzeugen. Zu den erstgenannten Klassen gesellen sich demnach noch zwei weitere Gruppen, welche in folgender Weise formulirt werden können:

III. Oxäthyl-Basen	IV. Vinyl-Basen
$[(\text{Є}_2H_4H\Theta)H_3N]Br$	$[(\text{Є}_2H_3)H_3N]Br$
$[(\text{Є}_2H_4H\Theta)_2H_2N]Br$	$[(\text{Є}_2H_3)_2H_2N]Br$
$[(\text{Є}_2H_4H\Theta)_3HN]Br$	$[(\text{Є}_2H_3)_3HN]Br$
$[(\text{Є}_2H_4H\Theta)_4N]Br$	$[(\text{Є}_2H_3)_4N]Br$

Bestrebt man sich, diese Idee durch den Versuch zu begründen, so erkennt man alsbald, dass sich die Schwierigkeiten, welche aus der Mannigfaltigkeit der Umsetzungen entspringen, in willkommener Weise vermindern, wenn man statt des Ammoniaks primäre, secundäre oder tertiäre Monamine auf die Aethylen-Verbindung einwirken lässt insofern der fortschreitende Substitutionsgrad dieser Basen die Bildung einer grossen Anzahl von Salzen von untergeordnetem theoretischen Interesse ausschliesst. Ind er That, während sich bei der Behandlung des Aethylen-Dibromürs mit Ammoniak nicht weniger als *sechzehn* Salze

bilden können — abgesehen von intermediären Verbindungen und zahlreichen Producten secundärer Reactionen — können sich bei der Einwirkung eines primären Monamins nicht mehr als zwölf, eines secundären Monamins nicht mehr als acht, bei der Einwirkung endlich eines tertiären Monamins nicht mehr als vier Salze bilden.

In meinen Versuchen habe ich nach einander dem Ammoniak, dem Aethylamin und dem Diäthylamin Rechnung getragen, allein erst als ich das Triäthylamin, das Triäthylphosphin und das Triäthylarsin mit in den Kreis der Beobachtung zog, gelang es mir experimentell den ungetrübten Ausdruck meiner theoretischen Vorstellungen zu finden.

Bei geeigneter Behandlung des Aethylen - Dibromürs mit den triäthylirten Basen der Stickstoff-, Phosphor- und Arsen-Reihe bilden sich in der That die folgenden drei Gruppen von Verbindungen:

I. Aethylen-sexäthylirte Salze.

Stickstoff-Reihe $[(C_2H_4)''(C_2H_5)_6N_2]''Br_2$

Phosphor-Reihe $[(C_2H_4)''(C_2H_5)_6P_2]''Br_2$

Arsen-Reihe $[(C_2H_4)''(C_2H_5)_6As_2]''Br_2$

II. Bromoäthyl-triäthylirte Salze.

Stickstoff-Reihe $[(C_2H_4Br)(C_2H_5)_3N]Br$

Phosphor-Reihe $[(C_2H_4Br)(C_2H_5)_3P]Br$

Arsen-Reise $[(C_2H_4Br)(C_2H_5)_3As]Br$

III. Oxäthyl-triäthylirte Salze.

Stickstoff-Reihe $[(C_2H_5O)(C_2H_5)_3N]Br$

Phosphor-Reihe $[(C_2H_5O)(C_2H_5)_3P]Br$

Arsen-Reihe $[(C_2H_5O)(C_2H_5)_3As]Br$

IV. Vinyl-triäthylirte Salze.

ickstoff-Reihe | Phosphor-Reihe

$I_2)(€_2H_5)_3N]Br$ | $[(€_2H_3)(€_2H_5)_3P]Br$

Arsen-Reihe

$[(€_2H_3)(€_2H_5)_3As]Br$

man sieht, repräsentirt eine jede der vier Ver-
n in diesen drei Gruppen eine der vier Klassen
en, welche die Theorie verlangt.

r den zahlreichen Producten dieser mannigfalti-
tionen haben mich besonders die bromoäthylirten

$_2H_4Br)(€_2H_5)_3N]Br$; $[(€_2H_4Br)(€_2H_5)_3P]Br$ und
$[(€_2H_4Br)(€_2H_5)_3As]Br$

n. In Gegenwart anderer Körper erleiden diese
ngen eine Reihe der elegantesten Umbildungen.
ng mit Monaminen, Monophosphinen und Monar-
rwandelt dieselben in eine unabsehbare Gruppe
nmonium-, Diphosphonium- und Diarsonium-Ver-
n einerseits, und von Phosammonium-, Phosphar-
und Arsammonium-Salzen andererseits. Die ty-
Repräsentanten dieser Körpergruppe habe ich be-
schrieben, während die Untersuchung einer nicht
usgedehnten Reihe von mehratomigen Basen hö-
dnung, welche sich aus den bromoäthylirten Sal-
h die Einwirkung der Diamine — des Aethylen-
z. B. — bilden, noch nicht abgeschlossen ist.

Studium der bromoäthylirten Salze hat mich
einigen weiteren Beobachtungen geführt, welche
n Untersuchungen eine neue Bahn zu öffnen
. Ich habe bereits angeführt, dass sich dem la-
Brom der bromoäthylirten Körper unter dem Ein-
n Silberoxyd z. B. und sogar des Wassers die
ppe HO substituiren kann.

$$[(€_2H_4Br)(€_2H_5)_3P]Br + H_2Θ = HBr + [(€_2H_4HΘ)(€_2H_5)_3P]Br$$

Das unter diesen Bedingungen neugebildete
zu der Verbindung, welcher es seine Entstehung
in der so oft beobachteten Beziehung, welche
hältniss des Alkohols zu dem Bromoäthyl oder
kolsäure zur Bromessigsäure bezeichnet. Mit d
sung dieser Analogie lag der Gedanke sehr
Rückbildung des bromoäthylirten aus dem ox
Bromür zu versuchen. Diess gelingt, wie zu
stand, ohne Schwierigkeit. Bei der Behandlung
äthylirten Bromürs mit Phosphorpentabromür o
phorpentachlorür erhält man alsbald die bromo
und chloroäthylirten Salze

$$[(C_2H_4HO)(C_2H_5)_3P]Br + PCl_5 = POCl_3 + H\ldots$$
$$[(C_2H_4Cl)(C_2H_5)_3P]Br$$

Die bromoäthyl-triäthylirten Bromüre lassen
Tetrâthylverbindungen betrachten, in denen sich
lekül Aethyl in Bromoäthyl verwandelt hat. Bei d
tigkeit, mit welcher in den so eben besprochenen
nen der Austausch zwischen dem Brom und dem
HO stattfindet, schien es leicht, diese Beziehu
einen Versuch näher zu begründen. In der Tha
delt sich das bromoäthylirte Bromür unter dem
nascenten Wasserstoffs in Tetrâthylphosphoniumb

$$[(C_2H_4Br)(C_2H_5)_3P]Br + 2H = HBr + [(C_2H_5)_4\ldots$$

Man hat also in naturgemässer Verkettung d
de Reihe:

Teträthylphosphonium-Bromür:
$$[(C_2H_4H)(C_2H_5)_3P]Br$$
Chloroäthyl-triäthylphosphonium-Bromür:
$$[(C_2H_4Cl)(C_2H_5)_3P]Br$$
Bromoäthyl-triäthylphosphonium-Bromür:
$$[(C_2H_4Br)(C_2H_5)_3P]Br$$
Oxäthyl-triäthylphosphonium-Bromür:
$$[(C_2H_4HO)(C_2H_5)_3P]Br$$

In der Bildung der bromoäthylirten Verb
zeigt demnach das Aethylendibromür ein Verhal

ches man eher von dem monobromirten Brom-Aethyl *) hätte erwarten sollen. Ich habe bei dieser Gelegenheit einige Versuche über die Wirkungsweise der letzteren Verbindung, so wie des monochlorirten Chloräthyls angestellt. Diese Körper werden von dem Triäthylphosphin nur langsam angegriffen, allein die Endproducte der Reaction sind dieselben äthylen-hexäthylirten Diphosphonium-Salze, welche auch bei der Einwirkung des Aethylen-Dibromürs oder Dichlorürs erhalten werden.

Schliesslich noch ein Paar Worte über die weitere Entfaltung, deren die mitgetheilten Versuche fähig sind und über die Richtung, in welcher sich der angebahnte Weg am leichtesten verfolgen lässt.

In einfachster Form gefasst, lässt sich der Uebergang aus der Reihe der einatomigen in die der zweiatomigen Basen auf die Einschiebung eines monochlorirten oder bromirten Alkoholradikals in den Typus Ammoniak zurückführen, indem das Chlor oder Brom einem zweiten Ammoniakmoleküle als Angriffspunkt dient.

Das Bromür des Bromoäthylammoniums verwandelt sich durch Fixirung eines zweiten Ammoniakmoleküls in das Dibromür des Aethylendiammoniums.

$$[(C_2H_4Br)H_3N]Br + H_3N = [(C_2H_4)' H_6N_2]''Br_2$$

Baut man auf dem Uebergang der einatomigen in die zweiatomigen Basen weiter fort, so könnte man die Construction der mehratomigen Basen höherer Ordnung in zwei verschiedenen Weisen anstreben. Einmal liesse sich die Anzahl der zu verschmelzenden Ammoniakmoleküle durch die fortschreitende Bromirung des Radicals erhöhen. Durch weitere Bromirung des Bromoäthylammoniums-Bromürs würde man zu Triammonium- und Tetrammonium-Verbindungen gelangen,

$$[(C_2H_3Br_2)H_3N]Br + 2H_3N = [(C_2H_3)'''H_9N_3]'''Br_3$$
$$[(C_2H_2Br_3)H_3N]Br + 3H_3N = [(C_2H_2)''''H_{12}N_4]''''Br_4$$

---

*) Das monobromirte Brom-Aethyl (C_2H_4Br) bildet sich neben der dibromirten Verbindung ($C_2H_3Br_2$) Br bei der Einwirkung trockenen Broms auf Brom-Aethyl bei 170° unter Druck.

oder man versucht die Verkettung der verschiede Ammoniakmoleküle durch die Anhäufung monochlor Radicale in dem Typus Ammonium zu vermitteln. Bromüre des Di-, Tri- und des Tetra-bromoäthylamm ums etc. würden sich bei der Behandlung mit Ammo in dreiatomige, vieratomige und fünfatomige Ammoni Verbindungen verwandeln

$$[(C_2H_4Br)_2H_2N]Br + 2H_3N = [(C_2H_4)''_2H_8N_3]'''Br_3$$
$$[(C_2H_4Br)_3HN]Br + 3H_3N = [(C_2H_4)''_3H_{10}N_4]''''Br_4$$
$$[(C_2H_4Br)_4N]Br + 4H_3N = [(C_2H_4)''_4H_{12}N_5]'''''Br_5$$

Die Vertretung des Wasserstoffs in den Aminen d Chlor und Brom ist bis jetzt noch mit Schwierigke verbunden. Es lässt sich aber kaum bezweifeln, dass indirecte Methoden, wie die, welche mir vor Jahren sc das Chlor- und Bromphenylamin geliefert haben, für sen Zweck von allgemeinerer Anwendbarkeit erwi werden. Ueberdiess verspricht die Einwirkung des P phorpentachlorürs und Pentabromürs auf die sauerstoff tigen Basen, welche ich im Vorstehenden angedeutet h eine reiche Ernte zugänglicher Resultate.

Ich wage kaum die Hoffnung, dass es mir gelir werde, die vielverschlungenen Pfade, welche verlock aber auch verwirrend diess Gebiet durchziehen, nach a Richtungen zu erforschen. Langsam nur folgt der u bittliche Versuch dem Fluge leichtbeschwingter The Der Anfang ist gleichwohl gemacht und schon habe die Reihe dreiatomiger Basen gewonnen, unter denen Diäthylentriamin

$$C_4H_{13}N_3 = \left.\begin{matrix}(C_2H_4)''_2\\ H_5\end{matrix}\right\}N_3$$

als besonders bemerkenswerth hervortritt. Diese Base, erste dreisäurige Triammoniak, bildet eine Reihe pra voller Salze von der Formel

$$[(C_2H_4)''H_8N_3]'''Cl_3$$

welche ich in einer besondern Mittheilung betrac werde.

XV.
Ueber die Oxydationsproducte des Dulcins durch Salpetersäure.

I. Theil. Bildung künstlicher Traubensäure.

Von

H. Carlet.

(Compt. rend. t. LI, p. 137.)

Laurent*) und ebenso Jacquelain**) haben durch Behandlung des Dulcins mit Salpetersäure Schleimsäure und Oxalsäure erhalten. Die Untersuchung Liebig's***) über die Oxydationsproducte des Milchzuckers und des Gummis mittelst Salpetersäure, worunter von diesem Forscher, ausser Schleim- und Oxalsäure bekanntlich auch eine gewisse Menge Weinsäure nachgewiesen wurde, brachte mich auf den Gedanken, ob nicht vielleicht auch unter den Oxydationsproducten des Dulcins sich Weinsäure findet.

Da das Dulcin keine Wirkung auf polarisirtes Licht ausübt, so war es von Interesse, die optischen Eigenschaften der vielleicht daraus entstehenden Weinsäure zu ermitteln.

Ich habe in der That bei Einwirkung der Salpetersäure auf Dulcin einige Grammen Weinstein erhalten; das dabei angewendete Verfahren, welches mit einigen Abänderungen das von Liebig für den Milchzucker angegebene ist, werde ich später beschreiben. In allen Fällen ist die Menge des erhaltenen Weinsteins sehr gering, sie beträgt nie mehr als $1\frac{1}{2}$—2 p.C. vom Gewicht des angewendeten Dulcins. Ich hoffe jedoch bei neuen Versuchen eine reichere Ausbeute zu erhalten.

---

*) Dies. Journ. XLIX, 403.
**) Dies. Journ. LIII, 163.
***) Dies. Journ. LXXIX, 129.

Bei diesem Process habe ich die Bildung einer Substanz bemerkt, welche, wie ich glaube, das intermediäre Glied zwischen dem Dulcin und der Schleimsäure, Paraweinsäure und der Oxalsäure ist.

Dieser Körper, den ich gegenwärtig näher untersuche, zeigt einerseits die Eigenschaften des durch die Formel $C_{12}H_{12}O_{12}$ repräsentirten Zuckers. Er reducirt ebenso energisch, wie die Glykose das weinsaure Kupferoxyd-Kali, das basisch salpetersaure Wismuthoxyd und den Indigo bei Gegenwart von Alkali, während das Dulcin auf alle drei Reagentien völlig ohne Wirkung ist.

Der Weinstein wurde mit kohlensaurem Kali gesättigt, dann durch ein Bleisalz gefällt. Der Bleiniederschlag gab nach Behandlung mit Schwefelwasserstoff eine Säure, welche krystallisirte und deren Krystalle schon beim blossen Ansehen auf Traubensäure schliessen liessen, die chemischen Eigenschaften führten zu dem gleichen Resultate.

0,500 Grm. der krystallisirten Säure verloren bei 110° 0,054 Grm. HO = 10,80 p.C. Wasser.

Die Formel $C_8H_6O_{12} + 2HO$ erfordert 10,71 p.C. HO.

0,500 Grm. des Weinsteins gaben 0,230 Grm. schwefelsaures Kali = 20,6 p.C. Kali (20,76 ber.)

0,498 Grm. der krystallisirten nicht getrockneten Säure gaben 0,510 Grm. CO_2 und 0,224 Grm. HO oder 27,92 p.C. C. und 4,99 p.C. H (ber. 28,57 C und 4,76 H.)

Die Auflösung der Säure wird durch Chlorcalcium gefällt und der Niederschlag in Salzsäure gelöst, erscheint augenblicklich wieder durch Zusatz von Ammoniak, indem er ein schillerndes Ansehen erhält, endlich lenkt die Lösung der Säure die Polarisationsebene nicht ab.

Diese Eigenschaften genügen, wie ich glaube, um die Traubensäure zu charakterisiren.

Der wichtigste Umstand jedoch um die völlige Identität der erhaltenen Säure mit der natürlichen festzustellen ist die Spaltung derselben in rechts- und linksdrehende Weinsäure.

Herr Pasteur hat mich bei diesen Versuchen auf das Bereitwilligste unterstützt. Wir stellten zuerst trau-

bensaures Cinchonicin dar und überliessen dieses der Krystallisation; nach einigen Tagen krystallisirte das Cinchonicinsalz der linksdrehenden Weinsäure aus, das wir an folgenden Reactionen erkannten. Die von der Mutterlauge durch Pressen zwischen Papier befreiten Krystalle werden in ihrer Lösung durch Chlorcalcium nicht augenblicklich gefällt; setzt man das Ammoniaksalz der rechten Weinsäure und dann Chlorcalcium zu, so entsteht augenblicklich ein Niederschlag, der unter dem Mikroskop gesehen, aus langen Nadeln besteht, die sich vom traubensauren Kalk unterscheiden, während der allmählich aus dem Cinchonicinsalz der linken Weinsäure entstehende Niederschlag und das Kalksalz aus Octaëdern von weinsaurem Kalk besteht.

Dieser Versuch lässt keinen Zweifel über die Natur der zur Untersuchung angewendeten Traubensäure, sie spaltet sich wie die natürliche Säure.

Man erhält also von dem inactiven Dulcin ein gleichfalls inactives Zersetzungsproduct, die Traubensäure, welche jedoch in 2 active und gleich stark aber entgegengesetzt drehende Körper gespalten werden kann. Hieraus können zwei Schlüsse gezogen werden, der eine, wenig wahrscheinliche und nicht mit den bis jetzt bekannten Thatsachen übereinstimmende, wäre, dass man aus einer inactiven Substanz eine active darstellen könnte; der zweite wahrscheinlichere ist aber, dass das Dulcin selbst nur anscheinend inactiv ist nnd dass es aus 2 activen, gleich, aber im entgegengesetzten Sinn drehenden Körpern zusammengesetzt ist.

Vielleicht findet ein ähnliches Verhältniss bei vielen andern organischen Körpern statt, die uns nur durch Compensation inactiv erscheinen.

XVI.
Beitrag zur Geschichte der Stärke, der Holzfaser, des Gummi, Dulcin und Mannit.

Von

A. Béchamp.

(*Compt. rend. t. LI, p. 255.*)

In Bezug auf den von Carlet in vorstehender Abhandlung ausgesprochenen Satz „man könne aus seinen Versuchen den wenig wahrscheinlichen Schluss ziehen, dass es möglich sei, aus einer inactiven Substanz active Zersetzungsproducte zu erhalten," erinnere ich daran, dass ich in einer Abhandlung über die Stärke und die Holzfaser (*Ann. de Chim. et de Phys.* 3. *sér. t. XLVIII, p.* 458) in der ich gezeigt habe, dass die Holzfaser, ebenso die Stärke in eine lösliche Modification umgewandelt werden kann, die ich *lösliche Holzfaser* nannte und in ein Product, *Holzfaserdextrin* genannt, folgende Bemerkung anknüpfte:

„Besonders auffallend ist es, dass während das Rotationsvermögen der löslichen Stärke das grösste aller bekannten Körper ist, das Rotationsvermögen der löslichen Holzfaser gleich Null gefunden wird, sowie, dass die inactive lösliche Stärke activ und rechtsdrehend werden kann, indem sie sich in Dextrin und Zucker umwandelt. Die Inactivität scheint der unlöslichen Holzfaser selbst eigen zu sein, denn eine Lösung von Baumwolle in rauchender Salpetersäure, aus welcher Wasser unlösliche gelatinöse Holzfaser abscheidet, dreht die Polarisationsebene nicht."

Es folgt aus diesem Satze, dass ich schon 1856 die Möglichkeit erwähnt hatte, active Substanzen aus inactiven zu bilden. Natürlich suchte ich nach der Ursache, dieser mit allen bis jetzt bekannten Thatsachen nicht übereinstimmende Erscheinung, und diess beschäftigte mich bis

heute. Die bis jetzt erhaltenen, wenn auch noch unvollständigen Resultate sind folgende:

I. In einer der Pariser Acad. früher vorgelegten Arbeit*) beschrieb ich die Zusammensetzung und die Eigenschaften der Salpetersäurederivate der Stärke. Die Mononitro- und Dinitrostärke zeigen sich uns unter verschiedenen Molekularzuständen, deren Rotationsvermögen proportional dem der Stärke ist, welche sie enthalten. Aus diesen Verbindungen kann die Stärke in ihrer löslichen Form regenerirt werden.

II. *Nitrodextrin.* Die Stärke und die Holzfaser geben jede Umwandlungsproducte mit anderen Eigenschaften als die wesentlichen der primitiven Stoffe sind. Das Dextrin aus Stärke hat nach den meisten Autoren ein Drehungsvermögen $[\alpha]_j = 176^0$ R., also geringer als das der löslichen Stärke $[\alpha]_j = 211^0$ R. Für das Dextrin aus Holzfaser ist $[\alpha]_j = 88,9^0$ L., also höher als für die Holzfaser, welche gar nicht dreht, aber niedriger als das des Dextrins aus Stärke, mit welchem es die meisten Eigenschaften gemein hat. Beide geben Nitroproducte.

Dinitrodextrin aus Stärke, $C_{12}H_8O_8, 2NO_5$. Man löst 1 Th. Stärke in 5 Th. rauchender Salpetersäure und setzt der Lösung ein fast gleiches Volumen Schwefelsäure zu. Es scheidet sich ein klebriger Niederschlag aus, der mit Wasser zerrieben zu einem Pulver wird. Nach dem Waschen und Trocknen löst er sich in Alkohol von 90 p.C. und die Lösung hinterliess bei freiwilligem Verdunsten glasige harte und pulverisirbare Platten.

Dinitrodextrin aus Holzfaser entsteht auf ähnliche Weise; es löst sich schlecht in Alkohol von 90 p.C., leicht aber in ätherhaltigem Alkohol.

III. Auch das Gummi, gibt wie die Stärke zwei Nitroderivate.

Mononitrogummi, $C_{12}H_9O_9, NO_5$. Es entsteht, wenn in einer abgekühlten Schale 1 Th. Gummi mit 3 Th. Salpetersäure zerrieben wird. Ist die Auflösung, wenn auch

*) Die wir im Zusammenhang mit andern verwandten Abhandlungen baldigst mittheilen werden. D. Red.

schleimig, vollständig, so fügt man 20—30 Vol. destillirtes Wasser zu. Der gewaschene und getrocknete Niederschlag backt zusammen und wird hornartig; er ist löslich in Alkohol von 95 p.C. und bleibt beim Verdunsten desshalb als eine weisse Masse zurück, die beim Reiben elektrisch wird.

Dinitrogummi, $C_{12}H_8O_8, 2NO_5$. Ich löse zu seiner Darstellung in einer abgekühlten Schale 1 Th. Gummi in 5 Th. rauchender Salpetersäure und setze der Lösung 3 Th. concentrirte Schwefelsäure zu. Man theilt den Klumpen, der sich bildet und behandelt das Gemenge mit 20—30 Vol. Wasser. Der Niederschlag, den man erhält, ist härter als das Mononitrogummi, er bleibt nach dem Waschen im pulverigen Zustand zurück. Alkohol von 95 p.C. löst nur einen Theil des Niederschlags, der gelöste Körper ist Dinitrogummi, der unlösliche ist ein Product von wechselnder Zusammensetzung; ich werde es später beschreiben.

Das Molecular-Drehungsvermögen des reinen Gummi ist ungefähr $[\alpha]_j = 36^0$ L. Die Nitrogummi drehen im Gegentheil nach Rechs, ebenso wie das Gummi, welches nach der schon oft von mir angewandten Reductions-Methode regenerirt werden kann. Die Erklärung dieser Thatsachen wird gleichfalls später folgen.

IV. *Nitrodulcin.* Das Dulcin scheint mehrere Nitroderivate zu bilden; ich habe bis jetzt 2 solche isolirt. Das Dulcin, womit ich die Versuche machte, verdanke ich Hrn. Berthelot.

Trinitrodulcin, $C_6H_4O_3, 3NO_5$. Das Dulcin löst sich in rauchender Salpetersäure, Wasser scheidet aber aus der Lösung nichts ab. Um dasselbe in Aether zu verwandeln, löst man 1 Th. in 5 Th. Salpetersäure und setzt 10 Th. concentrirte Schwefelsäure zu. Die Flüssigkeit trübt sich ohne einen Niederschlag zu bilden; wenn man aber rasch die Mischung in 10—15 Vol. Wasser giesst, so entsteht ein halbflüssiger Niederschlag, der allmählich butterartige Consistenz annimmt. Das gesammelte ungewaschene Product löst sich in Alkohol von 96 p.C. und krystallisirt in

schönen, farblosen, biegsamen Nadeln von oben angegebener Zusammensetzung.

Das Trinitrodulcin schmilzt bei 85,5° (Gefunden; 86, 85, 84, 85, 86, 86, 84, 87°). Der Trinitromannit schmilzt nach meinen Beobachtungen zwischen 68° und 72°, im Mittel bei 70° (Gefunden: 70, 72, 68°.) Nimmt man den Schmelzpunkt des Mannits zu 166°, den des Dulcins zu 182° und zieht davon den mittleren Schmelzpuukt ihrer Nitroderivate ab, so erhält man im ersten Fall 96° im zweiten 96,5° als Differenz. Diese Zahlen scheinen nicht zufällig zu sein.

Das Trinitrodulcin entwickelt fortwährend Dämpfe von Salpetersäure, zuletzt nimmt diese Verbindung mehr Stabilität an und besteht endlich nur aus Dinitrodulcin.

Dinitrodulcin, $C_6H_5O_4, 2NO_5$. Wenn man Trinitrodulcin in einem Raume, der zwischen 30° und 45° warm ist, während einem Monat sich selbst überlässt, so wandeln sich äusserlich seine Krystalle nicht um, sie werden nur härter und weniger biegsam, sie sind weniger löslich in Alkohol und können nun leichter in schönen prismatischen durchsichtigen Nadeln krystallisirt erhalten werden.

Der Schmelzpunkt des Trinitrodulcin liegt bei 120°—130°; das geschmolzene Product ist bei 130° teigig, fliesst bei 140° vollkommen und stösst bei 145° rothe Dämpfe aus.

Erhält man bei 90° das Trinitrodulcin im Schmelzen, so entwickeln sich rothe Dämpfe und wenn man fortwährend umrührt, so ist diese Entwicklung so regelmässig, wie bei einem metallischen Nitrat. Allmählich wird die Masse teigig und zuletzt bleibt ein weisses Product zurück, das hart und pulverisirbar ist, und saure Reaction zeigt. Der Trinitromannit giebt ebenso erhitzt einen ähnlichen Rückstand, und dasselbe gilt von den Nitroderivaten des Milchzuckers.

Die Nitrodulcinverbindungen werden durch Eisenoxydulsalze reducirt, wie andere Nitroderivate.

Ich konnte dabei das Dulcin nicht krystallisirt erhalten, sondern nur einen nicht krystallisirbaren Syrup, der

vielleicht aus *Dulcinan* besteht, das isomer mit dem Mannitan Berthelot's wäre.

XVII.
Notizen.

1) *Schwefelwasserstoff-Apparat zum Gebrauche bei chemischen Analysen.*

Von Dr. J. J. Pohl.

Trotz der Unentbehrlichkeit des Schwefelwasserstoffes bei der chemischen Analyse besitzt man bis jetzt keinen einfachen Apparat, für dessen beliebig zu regulirende Erzeugung. Die bisher vorgeschlagenen Schwefelwasserstoff-Apparate liefern nämlich entweder einen Gasstrom proportional der benutzten Säuremenge, den man nur durch Wegschütten der über den verwendeten Schwefelverbindungen befindlichen Flüssigkeit unterbrechen kann oder es lässt sich der Gasstrom regeln, jedoch nur so lange er keinen merklichen Druck zu überwinden hat denn sobald diess der Fall, wird der Strom unterbrochen Meist genügt eine 100 bis 150 Mm. hohe Flüssigkeitssäule, welche das Gas durchsetzen soll, um den Apparat unbrauchbar zu machen.

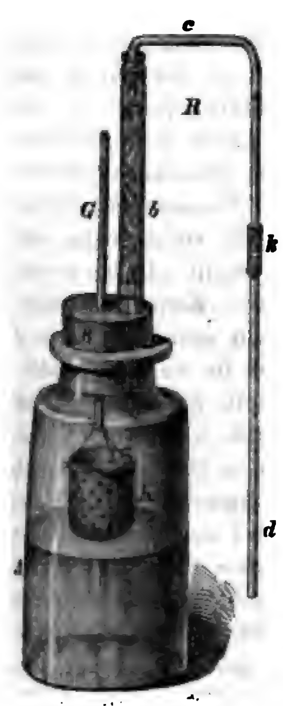
Zur letzteren Classe gehören jene in der Neuzeit vorgeschlagenen Apparate, welche auf dem Principe der Wasserstoff-Zündmaschinen beruhen und wovon entschieden einer der zweckmässigsten der von S. Schlesinger zusammengestellte ist.*) Diese Uebelstände führten vorzugsweise zur Anwendung grösserer, complicirter und kostspieliger Apparate, welche strenge genommen nur als Gasbehälter, nicht als Generatoren dienen, jedoch die Benutzung eines kräftigen Schwefelwasserstoff-Stromes unte

---

*) Schrötter die Chemie nach ihrem gegenwärtigen Zustand etc. I. Bd. S. 277.

ziemlichen Drucke bei chemischen Analysen gestatten, wie z. B. der Apparat von Fresenius.*)

Vor mehr denn 10 Jahren construirte ich einen Apparat zur Schwefelwasserstoff-Erzeugung, welcher von den gerügten Uebelständen frei ist, und ich erlaube mir daher, diesen Apparat in seiner gegenwärtigen verbesserten Form zu beschreiben.



Eine Glasflasche mit weitem Halse A, von 2 bis 2,5 Liter Inhalt, wird über die Hälfte mit einem Gemische von 1 Gewichtstheil englischer Schwefelsäure und 10 Gewichtstheilen Wasser gefüllt. Die Mündung der Flasche schliesst ein Stöpsel von vulkanisirtem Kautschuk B, welcher zwei ziemlich weit abstehende Bohrungen hat. In der einen Bohrung lässt sich mit einiger Strenge ein massiver Glasstab G von mindestens 9 Mm. Durchmesser verschieben, welcher bis zu 80 Mm. vom oberen Ende herab matt geschliffen ist, am untern etwas eingezogenen Theile aber mittelst eines dünnen Platindrahtes einen 65 Mm. weiten und 50 Mm. tiefen, siebartig durchlöcherten Korb K aus sogenanntem Hartkautschuk trägt. Ins Innere dieses Körbchens kommen Stücke von Schwefeleisen. Um jedoch beim Gebrauche ein Fallen kleinerer Theilchen des Schwefelmetalls durch das Sieb zu verhindern, wird letzteres vor dem Eintragen des Schwefeleisens mit einem groben Leinwand-Lappen ausbekleidet. Hat man nun den Glasstab G soweit in die Höhe gezogen, dass das Körbchen gänzlich ausserhalb der verdünnten Schwefelsäure hängt, so findet keine Gasentwicklung Statt, während selbe

*) Dies. Journ. Bd. LVIII, p. 177.

nach Belieben eingeleitet werden kann, sobald man dur
Niederschieben des Glasstabes das Kautschuk-Körbch
in die Säure taucht. Je nach dem mehr-weniger Einse
ken erhält man einen stärkeren oder schwächeren Ga
strom, welcher bei sonst dichtem Verschlusse des App
rates den Gegendruck einer bedeutend hohen Flüssigkei
schichte überwindet. Zur Unterbrechung der Gasentwic
lung hat man nur das Schwefeleisen mittelst des Gla
stabes aus der Flüssigkeit zu heben. Für die Ableitu
des Schwefelwasserstoffs dient das in der zweiten Bo
rung des Stöpsels eingesetzte Röhrensystem K. D
kurze Glasrohr a mündet mittelst eines dicht schliesse
den Stöpsels in ein etwa 20 Mm. weites und 160 M
langes Glasrohr b, das locker mit Baumwolle gefüllt i
und weiter luftdicht mit dem doppelt rechtwinklig geb
genen Glasrohre c in Verbindung steht. Daran ist en
lich ein Röhrchen k aus vulkanisirtem Kautschuk gesch
ben, das in seiner unteren Hälfte ein gerades Glasrohr
trägt, welches das entwickelte Gas in die mit Schwef
wasserstoff zu sättigende Flüssigkeit einleitet. Das m
Baumwolle gefüllte Glasrohr vertritt die Stelle der g
bräuchlichen unbequemen und doch in ihrer Wirkung m
unter unsichern Waschflasche. Die Anwendung der Baum
wolle zum genannten Zwecke rührt schon von Schl
singer her und vielfach wiederholte übereinstimmen
Versuche zeigten, dass bei den angeführten Dimensione
ein kräftiger Schwefelwasserstoff-Strom zwölf Stunde
durch eine eisenfreie Flüssigkeit geleitet werden kan
ohne dass zuletzt in dieser eine Spur von Eisen-Verbi
dungen zu erkennen wäre. Da die Entwicklungs-Flasch
eine nicht unbedeutende Menge verdünnter Schwefelsäu
fasst, so kann man durch geraume Zeit den einmal g
füllten Apparat zu Fällungen benutzen ohne selben öffne
zu müssen.

Es bedarf kaum der Erwähnung, dass in vielen Fälle
derselbe Apparat mit Vortheil auch zur Erzeugung and
rer Gase benutzt werden kann, wenn diese analog de
Schwefelwasserstoffe darstellbar sind. Diess gilt namen
lich für die Gewinnung des Wasserstoffs und der Kohle

säure zu analytischen Zwecken. Bei der Möglichkeit die Gasentwicklung reguliren zu können, lässt sich der beschriebene Apparat auch in manchen Fällen zugleich als Gaserzeuger und Reservoir gebrauchen.

Bei dieser Gelegenheit mag noch das zu Reactionen so häufig benutzte Schwefelwasserstoff-Wasser erwähnt sein. Bekanntlich bietet es den grossen Uebelstand dar, nur eine verhältnissmässig kleine Menge Schwefelwasserstoff zu enthalten, daher man auch bei qualitativen Analysen die zu prüfenden Flüssigkeiten unnütz mit Wasser verdünnt. Nun hat aber Bunsen gezeigt*) dass der Absorptions-Coëficient des Alkohols bei 15° C. numerisch nahezu dreimal so gross wie jener des Wassers für Schwefelwasserstoff ist, und ich glaube nach vielfachen Versuchen statt des Gebrauches von Schwefelwasserstoff-Wasser, den von 90 proc. mit Schwefelwasserstoff gesättigten Alkohol für analytische Arbeiten in Vorschlag bringen zu dürfen. Die mit letztgenannter Flüssigkeit erhaltenen Reactionen sind sehr sicher und das Gemenge wirkt so kräftig, dass bei dessen Benutzung zur qualitativen Analyse häufig das directe Einleiten von Schwefelwasserstoffgas umgangen werden kann. Die Fällung der gebildeten Schwefelmetalle wird zugleich in vielen Fällen durch den vorhandenen Alkohol begünstiget. Die alkoholische Lösung des Schwefelwasserstoffs erhält zwar wenige Tage in einer verschlossenen Flasche aufbewahrt den Geruch nach Mercaptan, allein die damit bezweckten Reactionen werden durch die allmähliche Bildung dieses Körpers nicht beeinträchtiget.

---

2) *Neue Bereitungsmethode der gechlorten Derivate der Benzolreihe. Cyanxylenyl.*

Ein einfaches Verfahren zur Chlorung jener Kohlenwasserstoffe, die höher in der Reihe als das Benzol stehen

*) Bunsen: Gasometrische Methoden. S. 301.

und bisher viel Schwierigkeiten dieser Operation c
hat A. Church vorgeschlagen (*Chemical News. No.*

Man übergiesst fein gepulvertes zweifach chro
Kali in einer mit Condensationsrohr versehenen
mit Ueberschuss von Salzsäure, erwärmt gelinde, b
entwicklung eintritt, indem man fortfährt, gelind
hitzen. Die Operation geht schnell von statten u
Vollendung derselben wird das obenauf schwimme
duct abgehoben, mit Salzsäure, hierauf mit Kalila
Wasser gewaschen, über Chlorcalcium getrock
schliesslich zur Verjagung noch unverändert beige
Kohlenwasserstoffs erhitzt.

Phenyl und Toluylchlorid können unzersetzt
werden, aber Xylenyl- und Cymenylchlorid zerset
jenseits 200° C.

Das Xylenylchlorid riecht aromatisch angene
siedet bei 216—218°, entwickelt jedoch dabei sch
säure. Es war aus reinem Xylol des Steinkohle
reitet. Spec. Gew. ungefähr 1,135.

Destillirt man dasselbe mit Cyankalium, s
man ein schweres stinkendes Oel, $C_{16}H_9Cy$ Cyar
welches mit Kalilauge erhitzt, xylylsaures Kal
$\dot{K}C_{18}H_9O_3$.

Das Chlorcymenyl (Chlorcymol) hat ungefäh
spec. Gew. und giebt bei der Destillation mit t
kohlensauren Ammoniak eine ölige Base von der
schaften des Cymidins.

Während der Bereitung der erwähnten Chlor
ist darauf zu achten, dass man den Kohlenwa
nicht früher einträgt, als bis das Gemisch scho
fangen hat, Chlor zu entwickeln. Sonst enstehen b
liche Mengen oxydirter Producte; das Xylol verw
sich z. B. unter andern in Toluylsäure und das C
Cuminsäure.

XVIII.

Ueber einige neue Cerverbindungen.

Von

Dr. L. Th. Lange aus Magdeburg*).

(Bericht aus dem Laboratorium des Dr. Sonnenschein in Berlin.)

Der Umstand, dass die früheren Arbeiten über Cerverbindungen mit einem Gemenge von Cer-, Lanthan- und Didymoxyd angestellt wurden, gab Veranlassung, mit reinem Material einige interessant erscheinende Cerverbindungen darzustellen und ihre Eigenschaften zu studiren.

Bekanntlich ist das Aequivalentgewicht des Cers bestimmt worden von:

Marignac**)	zu	590,8
Beringer***)	„	577,0
Hermann****)	„	575,0
Rammelsberg†)	„	572,8
Otto††)	„	578,8
Jegel†††)	„	575,8

Als Durchschnitt wurde bei der Berechnung der in dieser Arbeit vorkommenden Zahlen das Aequivalentgewicht des Cerium zu 575, wenn O = 100 und 46 wenn H = 1 ist, angenommen.

Das zur Darstellung der in dieser Arbeit beschriebenen Verbindungen und Salze angewandte Cer war nach der von Hermann und Marignac zuerst angewandten und

*) Durch Zufall verspätet.
**) Ann. d. Chem. u. Pharm. LXVIII, 212.
***) Ebendas. XLII, 140.
****) Dies. Journ. XXX, 186.
†) Pogg. Ann. LXV, 66.
††) Ebendas. XL, 404.
†††) Dies. Journ. LXXIII, 200.

von Holtzmann*) nach der Bunsen'schen**) Methode vervollständigten Trennungsart abgeschieden.

Dieselbe soll hier nur kurz angeführt werden, um die Mittheilung einiger dabei gemachter Beobachtungen daran zu knüpfen. Als Rohmaterial diente schwedischer Cerit.

Der fein gepulverte Cerit wurde mit concentrirter Schwefelsäure zu einer breiartigen Masse angerührt und erhitzt. Die stark aufgeblähte und völlig trocken gewordene Masse wurde zerstossen und nach und nach unter Umrühren, um Erhitzung zu vermeiden, in kaltes Wasser eingetragen. Hierbei wurde eine ziemlich bedeutende Wasserstoffgasentwickelung beobachtet, das Gas stieg besonders beim Umrühren der Masse selbst nach Tage langem Stehen in so grossen Blasen auf, dass dieselben aufgefangen und angezündet werden konnten; sie verbrannten unter Knall mit schwach gelblicher Flamme. Als nach dreivierteljährigem Liegen des so ausgezogenen Cerits derselbe wiederum mit concentrirter Schwefelsäure zur Trockne eingedampft wurde, wurde auch hier beim Uebergiessen mit Wasser eine deutliche Wasserstoffentwickelung bemerkt, während noch viel Ceroxyd gelöst wurde. Der kalte Auszug wurde bis zum Sieden erhitzt und das sich hierbei krystallinisch ausscheidende Salz aus der heissen Flüssigkeit gezogen, mit siedendem Wasser abgewaschen und dann in kaltem Wasser gelöst. Aus dieser Flüssigkeit wurden durch Schwefelwasserstoff die Spuren von Kupfer, Molybdän und Wismuth gefällt, welche den Krystallen anhaften blieben. Nach Abfiltrirung der Schwefelmetalle wurde nach Zusatz von Salzsäure und nach Hindurchleiten von Chlor, um das durch Schwefelwasserstoff reducirte Eisenoxydul wieder zu oxydiren, die Ceritoxyde durch Oxalsäure gefällt. Die hierbei erhaltenen Mutterlaugen wurden nicht zu den in dieser Arbeit beschriebenen Salzen verwandt.

Die auf diese Weise gereinigten Ceritoxyde wurden noch decantirt und auf dem Filter mit heissem Wasser

*) Dies. Journ. LXXIII, 200.
**) Dies. Journ. LXXV, 321.

ausgewaschen, alsdann mit dem halben Gewicht reiner *Magnesia alba* zu einem Brei angerührt, getrocknet und in einer grossen Platinschale so lange dem Gebläsefeuer unter Umrühren ausgesetzt, bis die ganze Masse glühte. Man muss sich hüten, auch nur eine kleine Spur von Oxalsäure unzersetzt zu lassen, weil sonst beim Auflösen in Salpetersäure das Ceroxydoxydul reducirt wird und sich nicht abscheiden lässt. Die geglühten Oxyde wurden in concentrirter siedender Salpetersäure gelöst, was sehr viel Schwierigkeit hat, da das geglühte Ceroxyd sich nur in ganz concentrirter Salpetersäure löst und die Lösung doch nicht zu sehr concentrirt werden darf, wenn man Krystalle erhalten will, weil sonst die ganze Masse beim Erkalten fest wird; auch darf man kein Wasser hinzusetzen, weil sich sonst unlösliches basisches Salz abscheidet.

Hierbei wurde die dunkelgelbrothe Flüssigkeit auf einem solchen Concentrationsgrad erhalten, dass sich nach 24stündigem Stehen Krystallmassen bildeten. Manche von den erhaltenen Krystallen hatten einen Durchmesser von $\frac{1}{4}$—$\frac{3}{4}$ Zoll. Diese Krystalle wurden zu je 100 Grm. in 100 C.C. kalten Wassers gelöst. Sollte sich hierbei Trübung zeigen, so muss man das Klare durch Stehenlassen und Abgiessen zu gewinnen suchen, da beim Filtriren das Ceroxydoxydul leicht durch das Papier zu Oxydul reducirt wird und als solches sich alsdann nicht abscheiden lässt.

Diese Lösung wurde in 2 Liter mit 12 C.C. Schwefelsäure angesäuertes siedendes Wasser eingetragen, wobei sich basisch schwefelsaures Ceroxyd abschied, das durch Decantiren mit siedendem schwefelsäurehaltigen Wasser mehrere Male gereinigt wurde.

Das auf diese Weise von Didym und Lanthan völlig befreite schwefelsaure Ceroxydoxydul wurde durch Kochen mit Aetzkali in Ceroxyduloxydhydrat übergeführt und durch längeres anhaltendes Decantiren mit siedendem Wasser völlig von Kali und Schwefelsäure befreit.

Der Anfangs röthliche Niederschlag fing hierbei von oben an schwefelgelb zu werden und beim Trocknen verwandelte sich die ganze Masse in ein staubiges Pulver von schwefelgelber Farbe.

Als von diesem gelben Pulver eine Quantität 4 Stunden bei 150° getrocknet wurde und hiervon 4,339 Grm. geglüht wurden, so ergab sich beim nachherigen Wägen ein Verlust von 0,267 Grm. = 6,15 p.C. Das Fehlende war zum grossen Theil Kohlensäure, denn das nur getrocknete Ceroxydoxydul brauste beim Uebergiessen mit Schwefelsäure stark auf, das geglühte nicht mehr. Auffallend war es, dass das so erhaltene gelbe Ceroxydoxydul beim Digeriren sowohl mit Schwefelsäure als auch mit Salpetersäure einen chlorähnlichen Geruch entwickelte, obgleich in der ganzen zweiten Hälfte der Bearbeitung keine Salzsäure angewendet war. Das gelbe Pulver wurde beim starken Glühen röthlich ebenso wie der Niederschlag von Kali in Ceroxyduloxydlösungen gleich nach der Fällung.

Interessant ist es, dass dieses so bereitete Ceroxyduloxyd, getrocknet und gepulvert in einen Strom von Schwefelwasserstoffgas geschüttet, dieses entzündet, indem es sich in Oxydul und zu Cersulfuret umwandelt.

Diese Reaction geht schon vor sich in der Kälte und in feuchtem Schwefelwasserstoffgas.

Leitet man in einer Glasröhre trockenes Schwefelwasserstoffgas über getrocknetes Ceroxydoxydul, so wird das schwefelgelbe Ceroxyduloxyd unter Erhitzen in ein schmutzig grünlich graues Pulver verwandelt. Am andern Ende der Röhre ist nicht eher eine Spur von Schwefelwasserstoff wahrzunehmen, bis sämmtliches Ceroxyduloxyd zersetzt ist, mag der hindurchgehende Strom von Schwefelwasserstoffgas auch noch so stark sein.

Unterbricht man nach vollständiger Zersetzung den Strom von Schwefelwasserstoff und leitet ebenfalls getrocknetes Wasserstoffgas durch die Röhre und erwärmt diese, so werden Wasser- und Schwefeldämpfe entwickelt.

Bei einem derartigen Versuche wurden in einer Kugelröhre 4,031 Grn. geglühten Ceroxyduloxyds in einem Strome trockenen Schwefelwasserstoffs bis zum schwachen Rothglühen erhitzt. Nachdem alles Wasser und aller Schwefel aus der Röhre verjagt war, wurde dieselbe wieder gewogen und ergab eine Gewichtszunahme von 0,049, woraus sich der Gehalt an Cersulfuret gleich 45 p.C. ergiebt.

Bei einem anderen vollständig gleich angestellten Versuche vermehrten sich 3,165 Grn. geglühten Ceroxyduloxyds um 0,008, was auf einen Gehalt von 18,84 p.C. Cersulfuret in dem erhaltenen Producte schliessen lässt.

Bei vierfach wiederholtem Versuche war es nicht möglich, ein constantes Resultat zu erhalten, obgleich die Neigung, sich mit Schwefelwasserstoff zu zersetzen, selbst dem sonst so schwer angreifbaren geglühten Ceroxyduloxyd eigen ist.

Wird das in der Kälte durch Schwefelwasserstoff erhaltene Gemenge von Ceroxydul und Cersulfuret mit Sauerstoff in Berührung gebracht, so oxydirt sich dasselbe zu Ceroxyduloxyd, und zwar im feinvertheilten Zustande unter Feuererscheinung, in dichteren Massen ohne eine solche, jedoch immer unter starkem Erhitzen und Entwickelung von schwefliger Säure, ja sogar im feuchten Zustande und unter Wasser.

Wird Ceroxyduloxyd in Schwefelsäure gelöst, so entsteht eine rothgelbe Flüssigkeit, welche äusserst oxydirende Eigenschaften besitzt, da dieselbe selbst in den verdünntesten Lösungen Eisenoxydul augenblicklich in Eisenoxyd, Kaliumeisencyanür in Kaliumeisencyanid umwandelt, und aus Jodkalium das Jod frei macht, so dass es als Oxydationsmittel in der Maassanalyse Anwendung finden kann.

Da das Manganoxydul erst nach längerer Zeit durch dasselbe oxydirt wird, so dürfte es sich zum Titriren des Eisens besonders in dem Falle eignen, wo kein Manganoxydul zugegen ist, da die Gegenwart aller anderen Metalle durchaus nicht schadet, und nach vollendeter Oxydation die intensive Farbe des schwefelsauren Ceroxyduloxyds hervortritt. Was die Beständigkeit des Titers betrifft, so scheint diese Lösung das übermangansaure Kali bei weitem zu übertreffen, da das schwefelsaure Ceroxydul bei Anwesenheit von desoxydirenden Körpern durchaus keine Neigung zeigt, sich zu zersetzen. Es muss nur die Bildung eines basischen Salzes vermieden werden, was durch einen passenden Säurezusatz geschehen kann,

da ein Ueberschuss von Säure ohne Einfluss auf die Reaction ist. Am besten wendet man Schwefelsäure an.

Das zum Titriren benutzte Ceroxyd kann durch Fällen mit Oxalsäure u. s. w. wieder gewonnen werden. Der Titer wird auf gewöhnliche Weise durch Eisendraht oder durch schwefelsaures Eisenoxydulammoniak bestimmt.

Verbindungen des Cers mit den Salzbildern.

I. Cerjodür. Getrocknetes Ceroxyduloxyd löst sich in Jodwasserstoffsäure mit Leichtigkeit unter Abscheidung von Jod auf. Verwandelt man das freie Jod durch Schwefelwasserstoff in Jodwasserstoffsäure und dampft die Flüssigkeit mit überschüssigem Ceroxyduloxyd unter fortwährendem Durchleiten von Schwefelwasserstoff ein, so erhält man nach dem Filtriren eine völlig farblose Lösung von Cerjodür, die sich an der Luft bräunt, über Schwefelsäure aber an der Oberfläche dünne, farblose und wasserhelle Krystalle absetzt, die an der Luft zu einer braunen Lösung zerfliessen.

Zur Untersuchung wurden 0,787 Grm. in Wasser gelöst, mit Salpetersäure angesäuert und das Jod mit salpetersaurem Silberoxyd als Jodsilber gefällt. Das Jodsilber auf einem gewogenen Filter abfiltrirt und bei 120° getrocknet ergab 0,806 Grm. AgJ = 0,43544 Grm. J.

Nachdem das überschüssig zugesetzte Silber durch Salzsäure gefällt und diess abfiltrirt war, wurde das Cer durch oxalsaures Ammoniak gefällt; abfiltrirt und geglüht ergab es 0,202 Grm. $CeO + Ce_2O_3$ entsprechend 0,1642 Ce.

Hieraus berechnet sich die Formel $CeJ + 6HO$.

	Berechnet.	Gefunden.
Jod	56,92	55,33
Cerium	20,53	20,86
6HO	23,81	—

Als gleiche Theile von Jodwasserstoffsäure, der eine mit Ammoniak, der andere mit Ceroxyduloxyd unter Hindurchleiten von Schwefelwasserstoff neutralisirt wurden, dann beide Theile gemengt, eingedampft und filtrirt, krystallisirten über Schwefelsäure kleine glänzende Würfel aus der Flüssigkeit, welche sich längere Zeit an der Luft

hielten und in einem einfach mit Korkstöpseln verschlossenen Glasrohre selbst nach einem Vierteljahr ihren Glanz und ihre Festigkeit behielten, jedoch nach und nach etwas braun wurden. Bei der Analyse ergab das Salz Jodammonium mit nur ½ p.C. Cerium.

II. Cerchlorür. Als ein Gemenge von Chlorwasserstoffsäure und Eisenblausäure mit Ceroxyduloxyd im Ueberschuss digerirt wurde, entstand ein Cerchlorür, welches ganz andere Eigenschaften zeigte, als das aus Ceroxyduloxyd und Salzsäure dargestellte. Es war nämlich die so gewonnene Verbindung völlig farblos und von ganz anderer Krystallform als die auf die gewöhnliche Weise dargestellte.

Zur Untersuchung dieses Körpers wurden 1,247 Grm. in Wasser gelöst, mit Salpetersäure angesäuert, mittelst salpetersaurem Silberoxyd das Chlor gefällt; das bei 120° getrocknete Chlorsilber wog 1,452 Grm. entsprechend 0,359 Grm. Chlor. In dem Filtrat wurde mit Salzsäure das überschüssige salpetersaure Silberoxyd gefällt und abfiltrirt, dann das Cer durch oxalsaures Ammoniak gefällt, abfiltrirt geglüht gab sie 0,5734 Ceroxyduloxyd = 0,466 Cerium. Hieraus berechnet sich die Formel:

$$2CeCl + 9HO.$$

	Berechnet.	Gefunden.
Cerium	37,70	37,37
Chlor	29,01	28,8
Wasser	33,2	—

Verbindungen des Cers mit Cyan.

Schwefelsaures Ceroxydul giebt mit Kaliumeisencyanür einen weissen, an der Luft bläulich werdenden Niederschlag. Beim Trocknen wird dieser Niederschlag pyrophorisch und verglimmt bei hinreichendem Luftzutritt schnell durch die ganze Masse unter Zurücklassung von Eisenoxyd und Ceroxyduloxyd.

Selbst als ein Theil Ceriumeisencyanür mit 3 Theilen Kaliumeisencyanür innig gemengt wurde, fing doch das Gemenge beim Trocknen an zu verglimmen. Als eben solches Gemenge in einem Porcellantiegel fest eingestampft

und bedeckt geglüht wurde, zog Alkohol nach dem Erkalten nur Cyankalium aus, der Rückstand war ein schmutzig graues Pulver, ein inniges Gemenge (oder Verbindung?) von Ceroxydul mit Eisen.

Durch directe Einwirkung von Ferrocyanwasserstoffsäure auf Ceroxydul wurde kein Ceriumeisencyanür erhalten.

Salpetersaures Ceroxydul.

Löst man Ceroxyduloxyd unter Anwendung reducirender Substanzen, z. B. Alkohol, in concentrirter Salpetersäure, so erhält man nach Abfiltrirung des ungelösten Ceroxyduloxyds eine farblose Lösung, welche eingedampft zu einer klaren, farblosen, syrupartigen Masse wird, die beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Es hat eine schwache rosa Farbe und zieht leicht Feuchtigkeit an.

Diese krystallinische Masse längere Zeit über Schwefelsäure und Chlorcalcium stehen gelassen enthält 4 Aeq. Wasser. 1,096 Grm. hiervon aufgelöst und mit oxalsaurem Ammoniak das Ceroxydul darin gefällt, dieses abfiltrirt und geglüht ergab 0,447 Grm. Ceroxyduloxyd = 0,4247 Ceroxydul. Diess entspricht 38,75 p.C. Ceroxydul, woraus sich die Formel $CeONO_5 + 4HO$ ergiebt.

	Berechnet.	Gefunden.
Ceroxydul	37,5	38,75
Salpetersäure	37,5	—
Wasser	25	—

Bei 150° C. 3 Stunden lang getrocknet, verliert es ungefähr 2 Aeq. HO. Bei 200° wird es zersetzt.

Salpetersaures Ceroxydul-Kali.

Vermischt man eine Lösung von salpetersaurem Ceroxydul mit salpetersaurem Kali und dampft diese ein, so lässt sie sich sehr stark concentriren, ehe sich Salz abscheidet. Aus der syrupdicken Lösung krystallisiren über Schwefelsäure kleine glänzende Krystalle des Doppelsalzes, die aber nicht jedesmal gleich zusammengesetzt sind, da bei mehreren Analysen ganz verschiedene Resultate gefunden wurden. Eine Lösung des Doppelsalzes, aus der

viel Salpeter auskrystallisirt war, wurde von diesem abgegossen und über Schwefelsäure vierzehn Tage hingestellt. Die gebildeten völlig farblosen Krystalle zwischen Fliesspapier gepresst und über Schwefelsäure getrocknet wurden untersucht.

1,546 Grm. davon bei 180°, einer Temperatur, bei welcher die wenigsten Ceroxydulsalze zersetzt werden, 6 Stunden lang getrocknet ergaben einen Verlust von 0,114 Grm., der als Wasser berechnet wurde. Der Rückstand wurde längere Zeit geglüht, dann in Wasser gelöst und das ungelöste Ceroxyduloxyd abfiltrirt wog 0,473 gleich 0,4512 Ceroxydul. Das Filtrat wurde zur Trockne ververdampft, mit Platinchlorid versetzt, im Wasserbade zur Trockenheit gebracht und mit Alkohol ausgezogen auf einem getrockneten und gewogenen Filter abfiltrirt und bei 110° 4 Stunden getrocknet ergab 1,321 Grm. Kaliumplatinchlorid entsprechend 0,255138 Grm. Kali. Hieraus folgt die Formel:

$$2KONO_5 + 3CeONO_5 + 4HO.$$

	Berechnet.	Gefunden.
Kali	16,72	16,50
Ceroxydul	28,82	29,18
Wasser	6,40	7,37
NO_5	48,04	—

Salpetersaure Ceroxydul-Magnesia.

$$CeONO_5 + MgONO_5 + 8HO.$$

Dieses Salz wird erhalten durch Auflösen gleicher Aequivalente Ceroxyduloxyd und Magnesia in Salpetersäure unter Anwendung reducirender Substanzen, z. B. Alkohol. Es ist schwach rosa gefärbt, in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich und kann in grossen Krystallen erhalten werden. Bei 110° verliert es einen Theil seines Krystallwassers, den Rest erst bei 200°, wobei es zu einer glasigen Masse schmilzt, alsdann nach dem Erkalten mit Wasser befeuchtet, zieht es dasselbe begierig unter Erwärmung an, ohne sich jedoch klar zu lösen.

Zur Analyse wurden 1,128 Grm. angewandt; darin das Ceroxydul mit Oxalsäure gefällt, abfiltrirt und geglüht er-

gab 0,247 Ceroxyduloxyd = 0,2356 CeO. In dem Fi
wurde mit phosphorsaurem Natron und Ammoniak
Magnesia als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia gef
abfiltrirt und geglüht gab sie 0,2422 $MgOPO_5$ = 0,0872 M
Das Wasser wurde in einer besonderen Quantität bestin
0,670 Grm. wurden zuerst 2 Stunden bei 110° getrock
diess ergab einen Gewichtsverlust von 0,071, alsdann r
3 Stunden bei 200° getrocknet stieg der Gewichtsver
auf 0,206. Hieraus ergiebt sich die Formel:

$$MgONO_5 + CeONO_5 + 8\ aq.$$

	Berechnet.	Gefunden.
Ceroxydul	21,26	20,88
Magnesia	7,8	7,73
Salpetersäure	42,6	—
Wasser	28,34	27,76

Nach 2stündigem Trocknen bei 110° waren ge
3 Aeq. HO verloren. In Procenten:

Berechnet.	Gefunden.
10,63	10,6

Salpetersaures Ceroxydul-Manganoxydul.

Löst man kohlensaures Manganoxydul in Salpe
säure und fügt zu der Lösung salpetersaures Cerox
und Alkohol, so krystallisirt nach dem Eindampfen
Doppelsalz beim Erkalten in prächtigen Krystallen
zart rosenrother Farbe und von einer Grösse bis zu ei
Zoll im Durchmesser aus der Flüssigkeit. Die Krys
wurden in Wasser gelöst, die Flüssigkeit eingedampft
unter Umrühren erkalten gelassen, so dass sich nur kl
Krystalle bilden konnten; diese wurden zwischen Fl
papier gepresst und über Schwefelsäure getrocknet.

Zur Analyse wurden 1,818 Grm. dieser kleinen
stalle verwandt; diese gelöst, mit Salpetersäure angesä
mit Oxalsäure das Ceroxydul gefällt, dieses nach 24 s
digem Stehen abfiltrirt und geglüht ergab 0,376 Grm.
oxyduloxyd, entsprechend 0,3587 Ceroxydul. Das Fi
mit kohlensaurem Natron neutralisirt und das Man
oxydul eben damit gefällt, abfiltrirt, ausgewaschen
geglüht ergab 0,273 Grm. Manganoxyduloxyd, gl

0,2539 Grm. Manganoxydul. Das Wasser wurde in einer besonderen Quantität bestimmt.

1,402 Grm. des Doppelsalzes bei 150° 4 Stunden lang getrocknet ergab einen Gewichtsverlust von 0,178 Grm. Hieraus folgt die Formel:

$$CeONO_5 + MnONO_5 + 8HO.$$

	Berechnet.	Gefunden.
Ceroxydul	20	19,73
Manganoxydul	13,14	13,97
Salpetersäure	40	—
Wasser	26,66	12,68

Das Salz verliert also bei 150° nur 4 Aeq. HO, doch tritt schon hierbei Zersetzung ein, indem sich das Salz schwärzt von ausgeschiedenem Manganoxyd durch die Einwirkung der Salpetersäure auf das Manganoxydul.

Salpetersaures Ceroxydul-Kobaltoxydul.

Eine Lösung von salpetersaurem Ceroxydul mit salpetersaurem Kobaltoxydul vermischt, lässt sich sehr stark concentriren, ehe sie beim Erkalten Krystalle fallen lässt. Erst nach längerem Stehen über Schwefelsäure und Aetzkali konnten dieselben erhalten werden. Die grösseren Krystalle des Doppelsalzes sind braun, die kleineren rubinroth, an der Luft zerfliessen sie und verwittern über Schwefelsäure.

Zur Untersuchung dieses Salzes wurden 0,415 Grm. in Wasser gelöst, die Lösung stark verdünnt und mit sehr viel Salmiak versetzt, hierauf mit Ammoniak das Ceroxydul gefällt, dieses wiederum in Salzsäure gelöst, verdünnt, mit viel Salmiak versetzt und wieder mit Ammoniak gefällt, abfiltrirt, geglüht, und ergab 0,0915 Grm. C_3O_4, entsprechend 0,08586 CeO = 20,68 p.C. Ceroxydul. Die von den Niederschlägen abfiltrirte Flüssigkeit wurde mit Schwefelammonium gefällt, das Schwefelkobalt abfiltrirt, in Salpetersäure gelöst und zur Trockne eingedampft, wiederholentlich mit Salpetersäure und Schwefelsäure befeuchtet und eingedampft, schliesslich schwach geglüht, bis zur vollständigen Verflüchtigung der überschüssigen Schwefelsäure, gewogen ergab 0,114 $CoOSO_3$, entsprechend 0,05516

CoO = 13,29 p.C. Kobaltoxydul. Die Salpetersäure wurde mittelst gewogenen Kupferblechs und überschüssiger Salzsäure in einem Strome Kohlensäuregases bestimmt mit der Vorsicht, dass die in dem ersten Kolben auftretenden Dämpfe in einen zweiten traten, worin ebenfalls Salzsäure und ein gewogenes Kupferblech sich befanden, welches auch hier merklich angegriffen wurde, als Zeichen, dass unzersetzte Salpetersäure oder Chlor aus dem ersten Kolben, in welchem sich die Substanz befand, mit übergegangen waren. Bei 0,2285 Grm. Substanz waren 0,303 Grm. Kupfer zu Chlorür gelöst, was 0,0861732 Grm. NO_5 entspricht = 37,71 p.C. Salpetersäure, während die Rechnung 39,78 p.C. verlangt. Hieraus ergiebt sich die Formel:

$$CeONO_5 + CoONO_5 + 8HO.$$

	Berechnet.	Gefunden.
CeO	19,89	20,68
CoO	13,81	13,29
$2NO_5$	39,78	(37,71)
$8HO$	26,51	—

Salpetersaures Ceroxydul-Nickeloxydul.

Eine auf gleiche Weise wie die vorigen Salze dargestellte Lösung von salpetersaurem Ceroxydul mit salpetersaurem Nickeloxydul krystallisirte nach dem Erkalten in schön smaragdgrünen Krystallen bis zu Zollgrösse, die sich sowohl an der Luft als auch über Schwefelsäure sehr gut erhalten.

Zur Analyse wurden 0,921 Grm. des Doppelsalzes angewandt, dieses in Wasser gelöst, mit Ammoniak gefällt abfiltrirt, ergab 0,198 Ce_3O_4, entsprechend 0,1959 CeO = 21,06 p.C. Ceroxydul. Als dasselbe wieder in Schwefelsäure aufgelöst wurde und mit Ammoniak gefällt, wurde das Filtrat durch Schwefelammonium nicht dunkler gefärbt.

Da die directe Bestimmung des Nickeloxyduls verunglückte, so wurden 0,54 Grm. des Doppelsalzes vorsichtig erhitzt bis zum Glühen; der Rückstand wog 0,1895 = 35,09 p.C. Verändert man hierin das eine Aequivalent zu Ceroxydul, so bleibt für Nickeloxydul und Ceroxydul 34,08;

zieht man hiervon das gefundene Ceroxydul ab, so bleibt für Nickeloxydul 13,02 p.C. Die Salpetersäurebestimmung wurde, wie beim Zinksalze ausführlich beschrieben wird, ausgeführt.

Es wurden bei 0,3595 Grm. Substanz 0,515 Grm. Kupfer gelöst, entsprechend 0,1422 NO_5 = 40,71 p.C. Salpetersäure. Hieraus folgt die Formel:

$$CeONO_5 + NiONO_5 + 8HO.$$

	Berechnet.	Gefunden.
CeO	19,89	21,06
NiO	13,81	13,02
$2NO_5$	39,78	40,74
8HO	26,51	—

Salpetersaures Ceroxydul mit salpetersaurem Zinkoxyd.

Aus einer heiss gemischten Lösung von salpetersaurem Ceroxydul mit salpetersaurem Zinkoxyd erhält man beim Erkalten das Doppelsalz in schönen, grossen, völlig farblosen Krystallen. Dasselbe schliesst sich in seiner Krystallform und seinen übrigen Eigenschaften völlig den vorher beschriebenen Salzen an.

Zur Untersuchung wurden 1,005 Grm. in Wasser gelöst und mit überschüssigem Ammoniak versetzt. Das gefällte Ceroxydul ergab geglüht 0,2135 Ce_3O_4, entsprechend 0,20368 CeO = 20,26 p.C. Ceroxydul. In dem Filtrat mit Schwefelammonium das Zink gefällt, das Schwefelzink abfiltrirt, geglüht und in Salpetersäure gelöst, von dem ungelösten Schwefel abfiltrirt, wurde die Lösung in eine heisse Auflösung von kohlensaurem Natron eingetragen, gekocht und nach vollständiger Fällung filtrirt. Der geglühte Niederschlag ergab 0,153 ZnO = 15,22 p.C. Zinkoxyd.

Zur Salpetersäurebestimmung wurden 0,452 Grm. des Doppelsalzes in einem Kolben in Wasser gelöst, dazu Salzsäure gesetzt und 0,925 Grm. Kupferblech hinzugefügt, der Kolben durch einen doppelt durchbohrten Gummipfropfen geschlossen, wovon die eine Oeffnung eine Glasröhre enthielt, die mit einem Kohlensäuregasometer in Verbindung stand; eine durch die andere Oeffnung gesteckte Glasröhre führte in einen zweiten Kolben, in welchem ebenfalls ein gewogenes Kupferblech und Salzsäure

sich befand. Auch dieser Kolben war mit einem doppel durchbohrten Gummipfropfen verschlossen; aus der ein Oeffnung führte ein enges zweimal gebogenes Rohr, dur die andere ging das Verbindungsrohr mit dem erst Kolben. Als der Apparat zusammengestellt war, wur ein lebhafter Strom Kohlensäuregases durch die Kolb getrieben, alsdann der erste Kolben vorsichtig erwärn Als hier die Flüssigkeit wieder fast farblos geworden wa wurde der zweite Kolben ebenso erhitzt, alsdann die Oe nung des engen Rohres im zweiten Kolben geschloss und die Flamme fortgenommen.

Nachdem so der Apparat in einer Kohlensäure-A mosphäre erkaltet war, wurden die Kupferbleche herau genommen, mit Salzsäure und nachher mit Wasser abg spült, getrocknet, gewogen, ergaben einen Gewichtsve lust von 0,614 entsprechend 0,1746 NO_5 = 38,62 p.C. Sa petersäure. Hiernach ergiebt sich die Formel:

$$CeONO_5 + ZnONO_5 + 8HO.$$

	Berechnet.	Gefunden.
CeO	19,67	20,26
ZnO	14,82	15,22
$2NO_5$	39,34	38,62
8HO	26,22	

Diese salpetersauren Doppelsalze des Ceroxyduls m den Basen der Magnesiagruppe (bis jetzt dargestellt da Magnesia-, Zink-, Mangan-, Kobalt- und Nickelsalz) zeicl nen sich durch grosse Krystallisationsfähigkeit aus un zwar krystallisiren sie in regelmässig sechseckigen Tafel doch kommen auch zuweilen hemiedrische Formen vor un häufig sind drei gegenüberliegende Seiten grösser als di drei anderen zwischen diesen liegenden.

Alle diese Salze zeigen in hohem Grade die Eige thümlichkeit, weit über ihren Krystallisationspunkt hina zu erkalten, und zwar findet alsdann selbst bei heftige Rühren mit einem glatten Glasstabe keine Ausscheidun von Krystallen Statt, sondern dieselbe erfolgte erst, so bald man einen noch so kleinen Krystall in die Lösun warf. Die Flüssigkeit erstarrt alsdann plötzlich unter be

trächtlicher Wärmeentwicklung zu einer festen krystallischen Masse.

Um desshalb die Salze in der zur Analyse erforderlichen Reinheit darzustellen, wurde die durch Auflösen grösserer schon ziemlich reiner Krystalle in wenig heissem Wasser erhaltene Lösung nicht zu stark eingedampft und noch vor dem völligen Erkalten ein kleiner Krystall hineingeworfen. Als darauf schnell umgerührt und bis zum völligen Erkalten das Umrühren öfter wiederholt wurde, resultirte ein feines Krystallmehl, in dem man aber mittelst der Lupe die Krystallform sehr genau erkennen konnte. Dieses Krystallmehl zwischen Fliesspapier gepresst und dann über Schwefelsäure getrocknet diente zur Analyse.

Es ist durchaus zur Erhaltung von schönen Krystallen erforderlich, dass die Lösung so neutral wie möglich sei, da man aus einer stark sauren Lösung nur äusserst schwer Krystalle erhält und diese sehr leicht zerfliessen.

Man muss daher die Flüssigkeit, aus der man gute Krystalle erhalten will, mehrmals unter Erneuerung des Wassers eindampfen, bis die Flüssigkeit nicht mehr sauer riecht; alsdann von dem ausgeschiedenen basischen Salze abfiltriren und die Lösung langsam eindampfen, wo man dann beim langsamen Erkalten schon sehr schöne, grosse Krystalle erhalten kann. Eine neutrale Lösung lässt sich sowohl mit warmem als mit kaltem Wasser verdünnen, ohne sich merklich zu trüben, während eine saure Lösung fast fortwährend durch Ausscheiden von basischen Salzen getrübt wird. Die Krystalle aus neutralen Lösungen sind ziemlich luftbeständig und lassen sich gut conserviren.

Die Analysen der salpetersauren Cerdoppelsalze bieten sehr viel Schwierigkeiten dar, einestheils durch die allgemeine Ungenauigkeit der Salpetersäurebestimmungen, anderntheils durch die Schwierigkeit, das Cer von anderen Metalloxyden zu trennen, da in die Cerniederschläge fast immer etwas von den andern Oxyden mit eingeht und durch Auswaschen nicht davon zu trennen ist. Das Wasser lässt sich aus dem Verlust beim Trocknen gar nicht

bestimmen, da selbst nach mehrstündigem Trockn 180° nicht alles Wasser fortgeht und bei höherer T ratur schon etwas Salpetersäure zersetzt wird.

Ceriumplatincyanür *).

Zersetzt man schwefelsaures Ceroxydul mit Ba platincyanür, so erhält man nach dem Eindampfe vom schwefelsauren Baryt abfiltrirten Flüssigkeit Erkalten kleine glänzende, gelblich gefärbte Krystal Trichroismus in Blaugrün und Gelb zeigen. Die I zersetzt sich beim Eindampfen etwas und es scheid Platincyanür aus. Zur Analyse wurde zur Darstellu Salzes überschüssiges schwefelsaures Ceroxydul g men, die Flüssigkeit im Wasserbade zur Trockne dampft und der Rückstand mit Alkohol ausgezogen schwefelsaure Ceroxydul blieb ungelöst; die alkoh Lösung des Salzes wurde längere Zeit mit Wass kocht zur Verjagung des Alkohols. Die aus der c trirten Lösung beim Erkalten sich ausscheidende stalle wiederholt zwischen Fliesspapier getrocknet, Salz über Schwefelsäure Wasser verliert und undur tig wird. Von dem so dargestellten Salze wurden Grm. vier Stunden lang bei 150° getrocknet. Hier gab sich ein Gewichtsverlust von 0,165. Der Rüc im Sauerstoffgasstrom geglüht, wog 0,5225. Dieser mit Schwefelsäure digerirt und zur Trockne gebracht dem Erkalten mit Wasser ausgezogen, abfiltrirt, un terliess 0,3225 Grm. Platin. In der Flüssigkeit wur oxalsaurem Ammoniak das Ceroxydul gefällt, dies filtrirt und geglüht, ergab 0,1985 Ceroxyduloxyd, e chend 0,16132 Cerium. Hieraus ergiebt sich die F CeCy + PtCy + 6HO.

	Berechnet.	Gefunden.
Cerium	18,4	19,02
Platin	39,4	38,03
Cyan	20,6	—
6HO	21,6	19,45.

*) Dieses Salz ist auch von Czudnowicz dargestellt u gleichen Resultaten untersucht worden. (Dies. Journ. LXX

Zur Bestimmung des Cyans wurde noch eine organische Verbrennung des Salzes ausgeführt. Ein ¾ Meter langes Verbrennungsrohr wurde an einem Ende zu einer dünnen Röhre ausgezogen und nach Einbringung eines Asbestpfropfens in der Länge eines halben Meters mit Kupferoxyd gefüllt. Alsdann wurde ein durch eine Schwefelsäureflasche, ein Chlorcalcium- und ein Kalirohr getrockneter und gereinigter Strom von Sauerstoffgas durch das Rohr geleitet und diess zum schwachen Rothglühen erhitzt. Nachdem auf diese Weise das Rohr, das Kupferoxyd und die darin befindliche Luft völlig getrocknet und von Kohlensäure befreit war, wurde mit dem Erhitzen aufgehört und unter Hindurchleiten von getrocknetem Sauerstoffgase erkaltete das Rohr. Alsdann wurde an dem dünn ausgezogenen Ende des Verbrennungsrohrs das gewogene Chlorcalciumrohr mittelst Kautschukverbindung befestigt, an diesem ein gewogener Geisler'scher Kaliapparat nebst Kalirohr. Am andern Ende des Rohrs, welches durch einen durchbohrten Kautschukpfropfen verschlossen war, wurde ein gewogenes Porcellanschiffchen mit gewogenem Ceriumplatincyanür eingeschoben, welches durch nochmaliges Umkrystallisiren und wiederholtes Pressen zwischen Fliespapier möglichst gereinigt und getrocknet war. Alsdann wurde das Verbrennungsrohr wieder geschlossen und die Verbindung mit dem das Sauerstoffgas enthaltenden Gasometer durch die oben erwähnten Trockenapparate wieder hergestellt. Hierauf wurde das vordere Ende des Rohrs zum Glühen erhitzt, hiermit vorgeschritten bis ziemlich nahe an die Stelle, wo das Schiffchen mit Substanz lag. Als diese hierauf langsam erwärmt wurde, verwandelte sich die gelbe Farbe derselben in Weiss und kurz vor dem Erglühen wieder in Gelb. Nach dem Verglimmen war die Substanz völlig schwarz geworden und es war nicht möglich, durch starkes Glühen diese Farbe zu ändern. Als Verbrennungsofen diente der Sonnenschein'sche Apparat zur organischen Analyse.

Die Resultate der Verbrennung waren folgende:

Bei 0,459 Grm. Substanz hatte das Chlorcalciumrohr 0,105 Grm., die Kaliapparate zusammen 0,1695 Grm. zuge-

nommen. Die Substanz wog nach dem Glühen 0,293 G
Hieraus ergeben sich folgende Resultate nach der For
CeCy + PtCy + 6HO.

	Berechnet.	Gefunden.
Wasser	21,6 p.C.	22,87.
Cyan	20,8 „	21,82.

Essigsaures Ceroxydul.

Zu erhalten durch Auflösen von Ceroxydul, welc durch Schwefelwasserstoff reducirt ist, in Essigsäure, o durch Zersetzung von schwefelsaurem Ceroxydul mit es saurem Baryt. Beim Eindampfen der filtrirten Flüssigl setzt sich das Salz an der Oberfläche in kleinen, di strahlenförmig gruppirten Nadeln an.

Angewendet wurden 0,793 Grm. essigsauren Cero duls, durch Oxalsäure das Ceroxydul gefällt, von der F sigkeit abfiltrirt, geglüht und gewogen, gab es 0,395 (oxydoxydul = 0,377 Ceroxydul. Daraus ergiebt sich Formel $CeOC_4H_3O_3 + HO$.

	Berechnet.	Gefunden.
Ceroxydul	47,36	47,54.
Essigsäure	44,74	
Wasser	7,9	

Das Salz verliert das 1 Aeq. Wasser in trockner L (z. B. über Schwefelsäure) mit Beibehaltung seiner K stallform.

Bei 115° C. getrocknet, verkohlt es bei erhöhter T peratur ohne zu schmelzen, und hinterlässt geglüht (oxydoxydul.

Das essigsaure Ceroxydul besitzt bei verschiede Temperaturen verschiedene Löslichkeit, und zwar ist in heissem Wasser schwerer löslich als in kaltem. Un sucht wurde zuerst der Gehalt an essigsaurem Ceroxy in einer Lösung, die acht Tage dem Verdunsten bei wöhnlicher Temperatur ausgesetzt war und auf de Oberfläche sich Krystalle gebildet hatten. Es wur 10 C.C. dieser Lösung genommen, welche eine Tempe

tur von 27,6° C. hatten, mit Oxalsäure gefällt, filtrirt, das oxalsaure Ceroxydul geglüht, ergab 1,316 Grm. Ceroxydoxydul, entsprechend einer Löslichkeit von 26,147 Grm. $CeO\bar{A}+HO$ in 100 C.C. Lösung bei 27,6° C.

Dann wurde die von den Krystallen abgegossene Flüssigkeit erhitzt, wobei sich viel Salz ausschied; es wurden 10 C.C. von dieser Lösung bei 95° C. genommen, mit Oxalsäure gefällt, der Niederschlag abfiltrirt, geglüht, ergab 0,889 Grm. Ceroxydoxydul, diess entspricht einer Löslichkeit von 17,86 Grm. $CeO\bar{A}+HO$ in 100 C.C. der Lösung bei 95° C.

Das Salz hat einen süssen, hernach metallischen Geschmack, dem des Bleizuckers ähnlich.

Essigsaures Ceroxydoxydul.

Versetzt man eine Lösung von schwefelsaurem Ceroxydoxydul mit essigsaurem Baryt vorsichtig so lange, als noch ein Niederschlag von schwefelsaurem Baryt entsteht, und filtrirt das Klare davon ab, so erhält man eine gelbe Flüssigkeit, in welcher Essigsäure und Ceroxydoxydul nachgewiesen werden können. Die Flüssigkeit lässt sich erhitzen und eindampfen, ohne dass das Ceroxydoxydul durch die Essigsäure reducirt wird. Bei stärkerer Concentration zersetzt sich jedoch das Ceroxydoxydul zu Ceroxydul und die Flüssigkeit wird farblos.

XIX.
Chemische Notizen.

Von

Dr. J. J. Pohl.

(Aus d. Sitzungsber. d. k. k. Acad. d. Wissensch. zu Wien. Bd. XI

I. Bemerkungen über die Darstellung des Caramels un das Assamar.

Zur Darstellung von Caramel aus Rohrzucker n der Methode von Péligot*) wird der Zucker zwiscl 215—220° so lange erhitzt, als noch ein Entweichen Wasserdämpfen stattfindet, worauf man mit Wasser beh deln, vom Unlöslichen abfiltriren und zuletzt das Cara mit Alkohol aus der wässerigen Lösung fällen soll. Du den Alkohol wird aber dieser Körper grösstentheils in sammenbackenden Flocken abgeschieden, so dass endl ein dicker Teig entsteht, der sich durch Auswaschen ni von der eingeschlossenen Mutterlauge befreien lässt.

Es gelingt jedoch auf folgende Weise reines Cara darzustellen. Man erhitzt Rohrzucker, am besten in ein Metallgefässe, welches das 12—15fache Volum der Zuck menge besitzt, mittelst eines Oelbades bis 210, höchst 215° so lange, bis die anfangs geschmolzene und s stark aufblähende Masse wieder erstarrt und keine W serdämpfe mehr entweichen. Da der caramelisirende Zuc ein äusserst schlechter Wärmeleiter ist, gelingt es grösseren Mengen nur dadurch der oberen, sowie der der Gefässmitte befindlichen Masse die erforderliche Te peratur mitzutheilen, dass man in kurzen Zwischenzei die scheinbar bereits caramelisirten Krusten mit ein Spatel von den Gefässwänden loslöst, umwendet und z drückt, so dass die gehörig erhitzt gewesenen Theile den Boden und die heissen Wände des Gefässes gelang Die so erhaltene schwarzbraune spröde Masse wird n

*) Annales de Chimie et de Physique, tome 67, pag. 113.

fein gepulvert, unmittelbar mit dem doppelten Volum Alkohol von nahezu 0,834 Dichte übergossen und 2—3 Stunden damit macerirt. Diese Behandlung ist mit neuen Alkoholmengen so lange zu wiederholen, bis die Flüssigkeit keinen Geschmack mehr zeigt. Der Alkohol erscheint aber selbst dann noch bräunlich gefärbt, welche Färbung vom Caramel selbst herrührt, das in Alkohol von genannter Dichte nicht vollkommen unlöslich ist. Der Rückstand enthält zwar keinen unzersetzten Rohrzucker mehr oder in Alkohol lösliche secundäre Zersetzungsproducte desselben, wohl aber stets neben dem Caramel eine in Wasser lösliche Substanz, welche mit dem Caramelan Völckel's die grösste Aehnlichkeit besitzt*). Die gebildete Menge davon hängt nicht nur von der Temperatur, sondern auch von der Dauer ihrer Einwirkung ab. Ich überzeugte mich, dass selbst 206—212° durch etwa 80 Stunden beibehalten genügen, um statt im Wasser löslichen Caramel grossentheils nur diese, darin unlösliche Substanz zu bilden. Bei 215—225° entsteht dieser Körper noch weit rascher, und diess der Grund, warum man bei der Caramelbereitung die Temperatur nicht über 215° steigern soll. Um endlich auch diesen Körper vom Caramel zu entfernen, zieht man das Gemenge mit lauwarmem Wasser aus, worin sich das Caramel löst, filtrirt vom Ungelösten ab und dampft die Flüssigkeit zur Trockne ein, wornach das Caramel rein zurückbleibt.

Hat man die zur Caramelisirung nöthige Erhitzung lange genug fortgesetzt, so schmeckt das lichtbraune alkoholische Extract rein bitter und liefert beim Abdampfen im Wasserbade zuletzt eine syrupdicke braune Masse von intensiv bitterem Geschmack, welche alle Eigenschaften des von Reichenbach entdeckten**) und von Völckel weiter untersuchten***) Assamars besitzt. Meine bisherigen Beobachtungen scheinen zu beweisen, dass je rascher die Erhitzung des Zuckers und bei je höherer Tempera-

*) Liebig's Annalen, 85. Bd., S. 59.
**) Liebig's Annalen, 49. Bd., S. 1.
***) Liebig's Annalen, 85. Bd., S. 59.

tur selbe innerhalb der Grenzen von 205—225° erfolge desto mehr Assamar entstehe. Jedenfalls lässt sich aus dem alkoholischen Auszuge des caramelisirten Zuckers das Assamar verhältnissmässig leicht in ziemlich grosser Menge darstellen und reinigen.

Schliesslich mag noch ein merkwürdiges Verhalten des Assamars erwähnt sein. Assamar im Jahre 1852 aus Zucker, wenn auch unrein dargestellt, jedoch durch Abdampfen im Wasserbade und längeres Erhitzen möglichst vom hartnäckig anhaftenden Alkohol befreit, schmeckte rein bitter. Es wurde beiläufig mit dem vierfachen Volum Wasser gemischt in einer wohlverschlossenen Flasche aufbewahrt. Nach etwa 1½ Jahren fand sich zu meiner Ueberraschung, dass die Flüssigkeit zwar noch intensiv bitter daneben aber entschieden süsslich schmeckte. Nach abermals ungefähr zweijährigem Stehen war aber der süsse Geschmack so intensiv geworden, dass der bittere nur mehr als Beigeschmack erschien. Assamar von derselben Bereitung herrührend, jedoch nicht mit Wasser verdünnt schmeckte jedoch nach mehr als 3 Jahren eben so rein bitter wie anfangs. Um diese Thatsache zu bestätigen wurde im März 1858 in gleicher Weise wie früher bereitetes unreines, mit Wasser verdünntes Assamar, das keine Spur eines süssen Geschmackes zeigte, in einer wohlverschlossenen Flasche abermals sich selbst überlassen. Beim Beginn des laufenden Jahres war auch in dieser Flüssigkeit der süssliche Geschmack neben dem bitteren unverkennbar. Diese Versuche zeigen, dass Assamar, mit Wasser verdünnt, sich wieder langsam in Zucker umwandelt wenn auch der so gebildete Zucker wahrscheinlich nur Traubenzucker ist. Damit wäre aber nicht nur ein weiterer Grund für die Einreihung des Assamars in die Gruppe der Kohlenhydrate gegeben, sondern auch zugleich es wahrscheinlich gemacht, dass die für dasselbe von Völckel gegebene Formel $C_{20}H_{11}O_{11}$ eine Berichtigung bedürfe, da sich selbe mit jenen der gewöhnlichen Zuckerarten in keinen Einklang hinsichtlich des Kohlenstoffgehaltes bringen lässt.

II. Chemische Analyse eines dem Anlaufen unterworfenen Flintglases.

Vorzugsweise während der Jahre 1840—1852 kam im Handel in grossen Mengen Flintglas zu optischen Zwecken vor, das die so gefürchtete Eigenschaft des Anlaufens zeigte. Da diess selbst gegenwärtig noch bei einigen Flintglassorten der Fall ist und die Bestandtheile des Glases das Anlaufen bedingen, so dürfte die Mittheilung der folgenden Analyse, welche von mir bereits im Jahre 1846 ausgeführt wurde, einen Fingerzeig abgeben, welche Aenderungen für die Erzeugung fehlerfreien Flintglases im Glassatze vorzunehmen wären.

Das analysirte Flintglas war sehr schön weiss und glänzend; es stammte aus der zu Ottakring bei Wien damals bestandenen Fabrik optischer Gläser des Herrn J. Waldstein. Bezüglich der optischen Eigenschaften musste es zu den Flintgläsern gerechnet werden, welche sich weder durch hohes Brechungsvermögen, noch durch besonderes Zerstreuungsvermögen auszeichnen. Es wurden im Glase gefunden:

Kieselsäure	75,24	Gewichtstheile,
Bleioxyd	10,48	„
Eisenoxyd	Spuren	„
Thonerde	„	„
Kalk	1,48	„
Kaliumoxyd	12,51	„
Zusammen	99,71	Gewichtstheile.

Vergleicht man nun die Zusammensetzung dieses Flintglases mit jener des Glases von Guinand, das Dumas analysirte*), so erhält man

	Flintglas		
Bestandtheile.	v. Waldstein	v. Guinand	
Kieselsäure	75,24	42,50	Gewichtstheile,
Bleioxyd	10,48	43,50	„
Eisenoxyd	Spur	—	„
Thonerde	„	1,80	„
Calciumoxyd	1,48	0,50	„
Kaliumoxyd	12,51	11,70	„
Arsensäure	—	Spur	„
Summe	99,71	100,00	Gewichtstheile.
Sauerstoffgehalt der Säuren zu dem der Basen	15 : 1	4 : 1	

*) Dumas, Handb. der angewandten Chemie, 2. Bd., S. 591.

Es stellt sich also im Flintglase Waldstein's ei beträchtlicher Ueberschuss an Kieselsäure heraus und ebens an Kali gegenüber den übrigen Basen. Guinand's Gla entspricht mit Vernachlässigung der zu kleinen Kalkmeng fast genau der Formel:

$$6KO, 12PbO, Al_2O_3, 36SiO_2$$

Für Waldstein's Glas würde hingegen zunäch: die Formel:

$$5KO, 2PbO, CaO, 46SiO_2$$

entsprechen und auf 36 Aequivalente Kieselsäure reduci

$$4KO, 1{,}4PbO, 0{,}8CaO, 36SiO_2.$$

Aus diesen Vergleichungen ergiebt sich, dass das an laufende Flintglas Waldstein's, welches man selbst jetz noch in Oesterreich an mehreren kleinen optischen Instru menten vorfindet, in der Zusammensetzung weder mit den Guinand'schen Flintglase noch mit irgend einer anderen bisher untersuchten Glassorte Aehnlichkeit habe, und dass der dazu benutzte Glassatz schon vom theoretischen Stand punkte aus als unzweckmässig bezeichnet werden muss.

III. Beiträge zur Kenntniss der Löslichkeitsverhältnisse chemischer Verbindungen.

Löslichkeit des Bromsilbers in Ammoniak von 0,986 *Dichte b* 15° *C.*

I. 0,5646 Grm. reines Bromsilber, bei 100° C. getrock net, wurden mit 15 C.C. Ammoniak durch fünf Stunden i einer wohlverschlossenen Flasche bei einer Temperatu von 79—80° C. digerirt, dann vom Rückstande heiss al filtrirt, derselbe bei 100° getrocknet und gewogen. Sei Gewicht betrug 0,5572 Grm.

II. Eine unbestimmte Menge Bromsilber, jedoch fri her getrocknet, digerirte mit Ammoniak von erwähnte Dichte durch 4,5 Stunden bei 80—81° C. Von der klare Flüssigkeit goss man einen Theil rasch in ein kleines gu schliessbares Fläschchen von bekanntem Gewicht, ve schloss letzteres rasch und wog es wieder. Die Meng der ammoniakalischen Lösung ergab sich zu 17,5735 Grm

Nach der Verdampfung dieser Lösung und Trocknen des Rückstandes bei 100°, blieben 0,0090 Grm. Bromsilber.

100 Gewichtstheile Ammoniak von 0,986 Dichte bei 15° C. lösen also bei 80° C. getrocknetes Bromsilber nach:

I.	0,05004	Gewichtstheile,
II.	0,05121	„
Im Mittel	0,05063	Gewichtstheile,

oder 1 Gewichtstheil bei 100° getrocknetes Bromsilber braucht 1975,11 Gewichtstheile Ammoniak von 0,986 Dichte bei 80° C. zur Lösung.

Zu dieser Bestimmung mag bemerkt sein, dass sich frisch gefälltes Bromsilber sicherlich mehr denn doppelt so leicht in Ammoniak löst wie das vorher bei 100° getrocknete Bromid. Das Bromsilber färbt sich übrigens im nassen Zustande am Tageslichte rasch grau, trocken hingegen weit langsamer. Beim Erhitzen wird das trockene Bromid goldgelb und schmilzt bei einer höheren Temperatur als Chlorsilber. Die gelbe Farbe erscheint nach dem Erkalten zwar lichter, verschwindet aber nicht gänzlich. Fällt man Bromsilber aus der ammoniakalischen Lösung mit Salpetersäure, so sieht es ebenfalls gelblich aus, wird jedoch beim kurzen Aufbewahren im Dunkeln rein weiss.

Löslichkeit des Chlorsilbers in Ammoniak von 0,986 *Dichte bei* 15° *C.*

I. Reines Chlorsilber wurde bei 100° getrocknet und dann wie sub I. beim Bromsilber angegeben, mit Ammoniak von 0,986 Dichte behandelt. 2,1565 Grm. Chlorsilber mit 10 C.C. Ammoniak digerirt, hinterliessen 2,0112 Grm. ungelöste Substanz.

II. Eine unbestimmte Menge getrocknetes Chlorsilber behandelte man, wie beim Bromsilber sub II. angeführt ist. 21,063 Grm. der ammoniakalischen Lösung hinterliessen 0,3180 Grm. trockenes Chlorsilber.

100 Gewichtstheile Ammoniak von 0,986 Dichte bei 15° C. lösen daher bei 80° C. nach:

I.	1,4736	Gewichtstheile Chlorsilber,
II.	1,5097	„ „
Im Mittel	1,4916	Gewichtstheile Chlorsilber,

oder 1 Gewichtstheil bei 100° getrocknetes Chlorsilber braucht bei 80° C. 67,042 Gewichtstheile Ammoniak von 0,986 Dichte zur Lösung.

Weisses Chlorsilber nimmt übrigens beim starken Erhitzen in einem Porcellantiegel von der Gefässwand ausgehend eine purpurrothe und zuletzt schmutzig citrongelbe Farbe an, die es bis zum Schmelzen beibehält.

Ich habe gezeigt, dass sich Stärkezucker unter Temperatur-Erniedrigung im Wasser löse*) und will nun weiter den Beweis liefern, dass bei der Lösung der Mehrzahl von Zuckerarten im Wasser, eine gleiche Erscheinung eintrete.

Rohrzucker. 0,560 Kilogrm. gepulverter feinster Raffinade-Zucker wurde nebst 1,12 Kilogrm. destillirtem Wasser durch 17 Stunden an einem Orte aufbewahrt, wo möglichst geringer Temperaturwechsel stattfand. Das Wasser war in einem dünnen Becherglase, das auf einem Strohkranz stand und dessen Temperatur ergab sich vor dem Einbringen des Zuckers zu 16,62° C. Nach dem Einschütten des Rohrzuckers und Beförderung von dessen Lösung durch Umrühren mit dem Thermometer, sank die Temperatur bis auf 15,5° herab. Es fand somit beim Lösen des Rohrzuckers zu einer 50 proc. Flüssigkeit eine Temperatur-Erniedrigung von 1,12° Statt.

Milchzucker. 175,2 Grm. vollkommen reiner Milchzucker wurden unter denselben Vorsichten wie der Rohrzucker mit 1,051 Kilogrm. destillirten Wassers zusammengebracht. Die Temperatur des Zuckers und Wassers vor der Lösung war 16,5° C. Beim Lösen fiel hingegen die Temperatur bis auf 15,62 herab. Eine kleine Menge Zucker blieb aber selbst nach Ueberschreitung des Temperatur-Minimums ungelöst. Beim Bilden einer gesättigten Milchzuckerlösung aus 16,5° warmen Materialien zeigte sich eine Temperatur-Erniedrigung von 0,88° C.

---

*) Sitzungsbr. der mathem.-naturw. Classe der kaiserl Akad. d. Wissensch. VI. Bd. p. 595.

Mannit. Zur Lösung von 87,60 Grm. vollkommen reinen Mannits dienten unter gleichen Umständen wie früher 348 Grm. destillirtes Wasser. Die Temperatur sank von +16,5° C. auf 13,50° herab, somit trat eine Temperatur-Erniedrigung von 3° ein.

Leimzucker. Des geringen zur Verfügung stehenden Materiales wegen konnte keine genügend sichere Messung vorgenommen werden, unzweifelhaft löst sich aber der Leimzucker im Wasser ebenfalls unter Erkältung.

Diese Beobachtungen berechtigen zu dem Schlusse, dass sich höchst wahrscheinlich alle Zuckerarten im Wasser unter Erkältung lösen. Unter den untersuchten Zuckerarten zeigt sich aber entschieden die grösste Temperatur-Erniedrigung beim Lösen des Mannits.

Temperatur-Erniedrigungen beim Lösen einiger chemischen Verbindungen im Wasser.

Die folgenden Bestimmungen sind in gleicher Weise wie jene der Zuckerarten ausgeführt.

Bromnatrium. Werden 20 Grm. Bromnatrium in der gleichen Gewichtsmenge Wasser gelöst, so sinkt die Temperatur von +21,25° C. auf +8,38 herab. Die Temperatur-Erniedrigung ist also gleich 12,87° C.

Bernsteinsaures Natron. 2 Grm. bernsteinsaures Natron lösen sich in 2,209 Grm. Wasser von 16,5° unter sehr starker Temperatur-Erniedrigung.

Essigsaures Natron. 140,16 Grm. essigsaures Natron in 140,16 Grm. Wasser gelöst, das die Temperatur von 15° besitzt, erniedriget die Temperatur bis auf 0, also um volle 15° C.

Chlorbaryum. 140 Grm. reines Chlorbaryum wurden in 360 Grm. destillirtem Wasser von 13,6° gelöst. Die Temperatur sank bis zu 5,85° herab, woraus sich die Erniedrigung der Temperatur zu 7,75 C. ergibt.

IV. Bemerkungen über das kohlensaure Kali.

Bérard hat zuerst eine Verbindung des kohlensaure Kali mit Wasser genauer untersucht,*) zu Folge dess(man allgemein derselben die Formel $KO, CO_2, 2HO$ gil während Bérard die proc. Zusammensetzungen aus dr Analysen zu:

	Kohlens. Kali	Wasser
I.	91,020	8,980
II.	90,980	9,020
III.	90,860	9,140

ableitet, welche keineswegs einem Salze $KO, CO_2 2HO$, so dern vielmehr KO, CO_2, HO entsprechen würden. Bérai folgert aber obige Zahlen aus den Versuchen:

I. 20 Grm. kohlensaures Kali liefern 14,705 Gr Chlorkalium.

II. 20 Grm. kohlensaures Kali geben 3,982 Grm. Ko lensäure und

III. 20 Grm. kohlensaures Kali bilden 17,050 Gr schwefelsaures Kali.

Versucht man nun aus diesen Angaben die proc. Z sammensetzung des untersuchten Salzes neu zu rechn(so resultirt:

	I.	II.	II.	Mittel.
Kohlensaures Kali	69,515	68,111	67,653	68,426
Wasser	30,485	31,889	32,347	31,574

woraus sich weder die Formel $KO, CO_2, 2HO$ noch KO, CO_2, H sondern ziemlich genau $2(KO, CO_2), 7HO$ oder näherung weise $KO, CO_2, 4HO$ ergibt.

Hiemit ist wohl der beste Beweis hergestellt, das B rard weder das Salz $KO, CO_2, 2HO$ noch KO, CO_2, HO u tersuchte. Wenn nun später Wackenroder**) u Phillips***) das Salz Bérard's wieder erhalten hab wollen, so bleibt diess insoferne zweifelhaft, als keine An lyse der nach Phillips tafelförmigen Krystalle vorlie(

*) *Annales de Chimie, tome 71, p. 41.*

**) Kastner's Archiv f. d. gesammte Naturlehre, XI. Bd. p. 2

***) *Philosophical Magazine and Annals of Philosophy, 1827, No. Juni, p. 470.*

Entschieden gibt aber Giese an*) ein Salz von der Zusammensetzung:

Kohlensaures Kali	80	Gewichtstheile,
Wasser	20	„
Summe	100	„

gefunden zu haben, welcher in der That nahezu die Formel $KO, CO_2, 2HO$ entspricht, danach selber das Salz in 100 Gewichtstheilen 79,358 Gewichtstheile kohlensaures Kali und 20,642 Gewichtstheile Wasser enthalten müsste. Bis zur neuesten Zeit wurden jedoch meines Wissens keine Beobachtungen über andere Verbindungen des kohlensauren Kali mit dem Wasser als jene Giese's und vermeintlich auch Bérard's gemacht.

Anfangs Mai des Jahres 1848 fand ich aus einer gesättigten wässerigen Pottaschenlösung, welche in einer verstopften Flasche über ein Jahr aufbewahrt wurde, grosse, aus zugespitzten sechsseitigen Säulen bestehende Krystalle abgesetzt, die an der Luft rasch Wasser anzogen und zerflossen. Die Lösung der Krystalle in Wasser geschah unter Erwärmung und bis 100° C. erhitzt zeigten sie nur Spuren von Verwitterung. Die qualitative Analyse lieferte als Bestandtheile Kaliumoxyd, Kohlensäure und Wasser nebst Spuren von Chlor und Schwefelsänre.

Bei der quantitativen Analyse verloren nach längerem Erhitzen bis 100° C. 1,544 Grm. des Salzes 0,080 Grm. Wasser, entsprechend 5,180 Gewichtsprocenten. Weitere Versuche zeigten jedoch, dass das so getrocknete Salz noch beträchtlich viel Wasser enthalte, welches erst bei höherer Temperatur wegtreibbar ist und somit nicht als hygroskopisches, sondern als Krystallwasser vorkömmt. Es wurden nun zur Bestimmung des Gesammt-Wassergehaltes:

I. 1,6555 Grm. des über Schwefelsäure getrockneten Salzes bis zum Glühen erhitzt und ein Gewichtsverlust von 0,262 Grm. erhalten, welcher 15,083 Procenten Wasser entspricht.

*) Scherer: Allgemeine nordische Annalen der Chemie etc. 4. Bd. p. 290.

II. Auf ähnliche Weise wie bei der organischen Analyse das vom Versuch I fortgehende Wasser mittelst Chlorcalcium aufgenommen und dessen Gewichtszunahme zu 0,2470 Grm. gleich 14,920 Procenten Wasser gefunden.

III. Auf gleiche Weise wie bei II lieferten 2,3165 Grm. des Salzes 0,3705 Grm. Wasser, daher 15,994 p.C.

Für die Bestimmung des kohlensauren Kali hat man hingegen nach I aus 1,6555 Grm. Salz 1,3935 Grm. kohlensaures Kali oder 84,174 p.C.

II. 1,464 Grm. bei 100° getrocknetes Salz wurden unter den nöthigen Vorsichten mittelst Salpetersäure in salpetersaures Kali umgesetzt, abgedampft, bis zum beginnenden Schmelzen erhitzt und gewogen. Man erhielt 1,871 Grm. salpetersaures Kali, entsprechend 82,861 p.C kohlensaures Kali im ursprünglichen Salze.

Somit wäre die Zusammensetzung des blos über Schwefelsäure getrockneten Salzes im Mittel:

Kohlensaures Kali	83,517	Gewichtstheile,
Wasser	15,994	„
Chlor, Schwefelsäure, Verlust	0,489	„
Summe	100,000	„

Dieser Zusammensetzung entspricht zunächst die Formel:

$$2(KO, CO_2), 3HO$$

welche in 100 Gewichtstheilen fordert:

Kohlensaures Kali	= 83,676	Gewichtstheile,
Wasser	= 16,324	„

Berücksichtigt man hingegen blos das über 100° C wegtreibbare Wasser, so würden 100 Gewichtstheile des Salzes nur 10,814 Gewichtstheile Wasser enthalten, was fast genau der Formel KO, CO_2, HO entspricht.

Im Januar laufenden Jahres verkaufte mir ein Wiener Droguist angeblich reines kohlensaures Kali in grösserer Menge, das durch seinen Wassergehalt auffiel und eine weitere Untersuchung veranlasste. Das Salz erschein dem freien Auge als körniges Pulver, dessen einzelne

Körnchen im Durchschnitte die Grösse des Mohnsamens und ein milchich weisses Ansehen haben, während es unter dem Mikroskope betrachtet, aus durchscheinenden bis durchsichtigen stark abgerundeten kurzen sechsseitigen und zugespitzten Säulen besteht. Die einzelnen Krystallfragmente erhellen das dunkle Gesichtsfeld des Polarisations-Mikroskopes zum Theile farbig. Das Salz zerfliesst übrigens an der Luft äusserst rasch. Zwei sorgfältige Wasser- und Kohlensäure-Bestimmungen nach Will und Fresenius ergaben die Zusammensetzung dieses kohlensauren Kali zu:

	I.	II.	Mittel.
Kohlensaures Kali	82,56	83,17	82,865
Wasser	16,00	15,13	15,565
Fremde Salze etc.	1,44	1,70	1,570

Es kann somit kein Zweifel obwalten, das käufliche Salz sei genau mit dem bereits im Jahre 1848 untersuchten identisch. Weitere Erkundigungen über die Darstellungsweise erwiesen auch, dass es beim sehr langsamen Abdampfen einer aus Weinsteinkohle bereiteten wässerigen Pottaschenlösung im Grossen und Ziehen der sich abscheidenden festen Theile aus der Mutterlauge etc. erhalten wurde. Auch dieses Salz zeigte bei fortgesetzten Versuchen eine bestimmte, jedoch nur theilweise Wasserabgabe bei 100° C., welche in drei Versuchen sich, wie folgt, herausstellte.

I. 2,335 Grm. kohlensaures Kali bei 100° so lange erhitzt als noch eine Gewichtsabgabe zu bemerken war, gaben 0,1314 Grm. Wasser ab.

II. 2,000 Grm. des Salzes lieferten einen Gewichtsverlust von 0,126 Grm. Wasser.

III. 1,500 Grm. verloren 0,0725 Grm. Wasser.

Daher folgt die Wasserabgabe in Gewichtsprocenten nach

I.	II.	III.	Mittel.
5,624	6,300	4,833	5,586

Zieht man aber dieses bei 100° fortgehende Wasser von dem mittleren Gesammt-Wassergehalte ab, so bleiben

auf 82,865 Gewichtstheile kohlensaures Kali
übrig 9,979 „ Wasser,

also kommen auf 1,197 Aequivalente kohlensaures Kali 1,108 Aequivalente Wasser, was fast genau der Formel:

$$KO, CO_2, HO$$

entspricht. Setzt man jedoch das Erhitzen mehrere Stunden zwischen 130°—135° C. fort, so gelingt es unter Verlust der Krystall-Structur sämmtliches Wasser vom kohlensauren Kali wegzutreiben.

Das Vorhergehende dürfte somit den Beweis vom Vorhandensein eines kohlensauren Kali entsprechend der Formel: KO, CO_2, HO liefern, in welchem Salze das Wasser Krystallwasser ist und erst zwischen 130°—135° C. langsam fortgetrieben werden kann. Dieses Salz besitzt aber die Eigenschaft an der Luft rasch ungefähr 4,5 p.C. Wasser anzuziehen, wornach es fast 16 p.C. Wasser enthält und zunächst der Formel $2(KO, CO_2), 3HO$ entspräche, welche Verbindung jedoch bei einer sehr geringen weiteren Wasseraufnahme zu einer ölartigen Flüssigkeit zerfliesst

V. Zur Kenntniss der Dosirung des sogenannten weissen Schiesspulvers.

Bei Bereitung des von Augendre erfundenen sogenannten weissen Schiesspulvers behufs Vorlesungs-Versuchen befolgte ich die Vorschrift, welche in Dingler's polytechnischem Journale und meines Wissens auch in den meisten deutschen Zeitschriften abgedruckt ist.*) Nach dieser Vorschrift wäre die Dosirung des neuen Schiesspulvers:

Kaliumeisencyanür	1	Gewichtstheil	oder	20	Gewichtstheile,
Rohrzucker	2	„	„	40	„
Chlorsaures Kali	2	„	„	40	„
Summe	5	„		100	„

*) Bd. CXV, p. 379, aus dem *Moniteur Industriel* 1850 No. 1426.

Alle Versuche nach dieser Dosirung ein gut abbrennendes Schiesspulver zu erhalten schlugen aber fehl, das Pulver explodirte langsam unter Hinterlassung einer Masse kohligen Rückstandes. Ebenso wenig gelang es, ein nur einigermassen wahrscheinliches Schema aufzustellen, nach welchem bei der angeführten Dosirung die Zerlegung beim Abbrennen des Pulvers erfolgen könnte. Da ich übereinstimmend in den mir gerade zu Gebote stehenden Zeitschriften dieselben Angaben fand, so glaubte ich obige Dosirung sei richtig abgedruckt und versuchte nun selbst ein besseres Schiesspulver mit den genannten Substanzen darzustellen.

Nach mehreren Versuchen blieb ich bei der Dosirung:

Kaliumeisencyanür	28	Gewichtstheile,
Rohrzucker	23	„
Chlorsaures Kali	49	„
Summe	100	„

stehen, welche ein sehr gut abbrennendes Schiesspulver lieferte und nahezu dem Verhältnisse:

$$K_2FeCy_3, 3HO + C_{12}H_{11}O_{11} + 3(KO, ClO_5)$$

entspricht, das in 100 Gewichtstheilen:

Kaliumeisencyanür	28,17	Gewichtstheile,
Rohrzucker	22,78	„
Chlorsaures Kali	49,05	„

fordert.

Ueber die beim Abbrennen dieses Schiesspulvers gebildeten Zerlegungsproducte lässt sich ohne vorausgegangene weitläufige Analysen wohl schwer etwas Bestimmtes sagen, um so weniger als das Abbrennen im Freien oder im geschlossenen Raume, sowie rasch oder absichtlich verlangsamt, gewiss von Belang und selbst von Einfluss auf die Art der Zerlegungsproducte sein kann. Nimmt man jedoch als hiebei mögliche Zerlegungsproducte des Kaliumeisencyanürs: Stickstoff, Cyankalium und ein Kohleneisen von der Zuzammensetzung FeC_2 an, welches sich in der That beim Glühen dieser Verbindung bei Luftausschluss bilden soll, so könnte die Zerlegung nach dem Schema:

$$\left.\begin{array}{l} K_2FeCy_3, 3HO \\ + C_{12}H_{11}O_{11} \\ + 3(KO, ClO_5) \end{array}\right\} = \left\{\begin{array}{l} 2KCy \\ + 3KCl \\ + FeC_2 \\ + N \\ + 6CO \\ + 6CO_2 \\ + 14HO \end{array}\right.$$

vor sich gehen, wornach je 100 Gewichtstheile Sc
pulver:

	52,56	Gewichtstheile	nicht flüchtige Körper und
	47,44	„	gasförmige Körper
zusammen	100,00	„	lieferten.

Eine zweite Zerlegungsweise wäre:

$$\left.\begin{array}{l} K_2FeCy_3, 3HO \\ + C_{12}H_{11}O_{11} \\ + 3(KO, ClO_5) \end{array}\right\} = \left\{\begin{array}{l} 3KCl \\ + 2(KO,CO_2) \\ + FeCy \\ + 2N \\ + 12CO \\ + 14HO \end{array}\right.$$

100 Gewichtstheile des Pulvers geben dann b
Zerlegung

55,50 Gewichtstheile fester Körper und
44,50 „ gasförmiger Körper.

Endlich liessen drittens:

$$\left.\begin{array}{l} K_2FeCy_3, 3HO \\ + C_{12}H_{11}O_{11} \\ + 3(KO, ClO_5) \end{array}\right\} = \left\{\begin{array}{l} 2KCy \\ + 3KCl \\ + FeCy \\ + 6CO \\ + 6CO_2 \\ + 14HO \end{array}\right.$$

ableiten, wobei aus je 100 Gewichtstheilen Schiess
beim Abbrennen

54,32 Gewichtstheile fester Körper und
45,68 „ gasförmiger Körper

entstünden.

Bei längerem Glühen des gelben Blutlaugensal
der Luft bildet sich freilich auch cyansaures Kal
Eisenoxyd, sowie nach Beimischung von Braunstein,
ter oder anderen Oxydationsmitteln im Ueberschusse

Oxydation rasch und vollständig geschehen soll. Wollte man aber die Entstehung dieser Zerlegungsproducte beim Abbrennen des weissen Schiesspulvers nach Aequivalenten ableiten, so müsste das chlorsaure Kali im Ueberschusse vorhanden sein, welcher Bedingung mindestens das Dosirungsverhältniss:

$$2(K_2FeCy_3, 3HO) + 2(C_{12}H_{11}O_{11}) + 8(KO, ClO_5)$$

entspricht, das die Zerlegungsproducte

$$\begin{matrix} 4(KO, CyO) & + 2N \\ + 8KCl & + 19CO \\ + Fe_2O_3 & + \ 9CO_2 \\ & + 28HO \end{matrix}$$

liefern könnte.

Wie zu ersehen, würde die Zerlegung nach dem Schema I gedacht, die Vortheilhafteste sein, da hiebei am meisten gasförmige und am wenigsten feste Körper entstehen, welche die benutzten Feuerwaffen verunreinigen. Auch kommt mir nach einer freilich vorläufig nur oberflächlichen Untersuchung der Verbrennungs-Rückstände, diese Zerlegungsart als am wahrscheinlichsten vor.

100 Gewichtstheile des Pulvers geben aber nach dem Schema I

Stickstoff	1,865	Gewichtstheile,
Kohlenoxyd	11,192	„
Kohlensäure	17,587	„
Wasser	16,788	„
Summe	47,442	„

Ferner:

Cyankalium	17,385	Gewichtstheile,
Chlorkalium	29,840	„
Kohleneisen	5,333	„
Summe	52,558	„

Auf Volumina bezogen lieferten hingegen 100 Gewichtstheile bei 0° C. und 760 Mm. Barometerstand, mit Benutzung von Regnault's Ausdehnungscoëfficienten, und nach Reduction des beim Abbrennen entstehenden Wasserdampfes auf 0° C. unter der Voraussetzung, dass nach der Angabe Regnault's: 1 Volum Wasser bei 0° C. 1700 Volumina Dampf bei 100° C. bildet:

11*

Stickstoff	1927,0	C.C.
Kohlenoxyd	8942,9	„
Kohlensäure	8942,9	„
Wasserdampf	20867,6	„
Zusammen	40680,4	„

Unter diesen Zerlegungsproducten muss das Wasser als bereits fertig vorhanden in den Bestandtheilen des Schiesspulvers angenommen werden, was auch von dem im Cyankalium gebundenen Cyan gilt.

Indem man berücksichtiget, dass 100 Gewichtstheile der Masse enthalten:

1,865 Gewichtstheile frei werdenden Stickstoff,

4,797 „ zu Kohlenoxyd verbrennenden Kohlenstoff und

4,797 Gewichtstheile sich zu Kohlensäure umsetzenden Kohlenstoff, lassen sich näherungsweise die beim Abbrennen dieses Schiesspulvers gelieferten Wärmeeinheiten bestimmen, denn legt man Favre und Silbermann's Verbrennungswärme des Kohlenstoffes zu Grunde,*) so wird die beim Abbrennen gelieferte Wärmemenge W, in Wärmeeinheiten ausgedrückt:

$$W = \frac{4{,}797 \times 2474 + 4{,}797 \times 8080}{100}$$

also gleich 506,3 Wärmeeinheiten.

Um ferner die Verbrennungstemperatur beim freien Abbrennen des weissen Schiesspulvers kennen zu lernen, ist es unumgänglich nothwendig die specifische Wärme der Summe der Verbrennungsproducte unter constantem Druck zu kennen, wozu die allgemeine Gleichung:

$$\Sigma S = \frac{ps + p's' + p''s'' + \ldots\ldots}{G}$$

führt, in welcher ΣS die gesuchte spec. Wärme, G die Summe der vorhandenen Gemengtheile, p, p' p'' ... und s, s', s'' ... deren spec, Wärme bedeuten. Benutzt man zu diesem Behufe nach Regnault für:

*) *Comptes rendus, tome 20, p. 1565 et tome 21, p. 944.*

	Stickstoff	die spec. Wärme = 0,2440
	Kohlenoxyd	„ „ „ = 0,2479
	Kohlensäure	„ „ „ = 0,2164
	Wasserdampf	„ „ „ = 0,4750
ferner für	Chlorkalium	„ „ „ = 0,1730

und leitet man endlich aus Regnault's Vergleich der spec. Wärme des Kaliums und des Bleies*) die spec. Wärme des Kaliums (unter Annahme des Aequivalentes $K = 39{,}11$) zu 0,3326 ab, so folgen aus der von Woestyn aufgestellten Relation**)

$$S = \frac{ans + a'n's' + a''n''s'' + \ldots\ldots}{A}$$

in welcher A das Aequivalent der gegebenen chemischen Verbindung, a, a', a'' . . . die Aequivalente der Bestandtheile, n, n', n'' . . . deren vorhandene Vielfachen ausdrücken und endlich s, s', s'' die denselben entsprechenden spec. Wärmen (für $C = 0{,}2415$ als spec. Wärme und Eisen $= 0{,}1098$ genommen),

für Cyankalium die spec. Wärme = 0,3107 und
Kohleneisen die spec. Wärme = 0,1493.

Es wird hiernach die spec. Wärme der Summe der Verbrennungsproducte = 0,2636 und die Verbrennungs-Temperatur:

$$\frac{W}{\Sigma S} = \frac{506{,}3}{0{,}2636} = 1920{,}7^{0}\ \mathrm{C}$$

Das am häufigsten benutzte Dosirungs-Verhältniss des gewöhnlichen schwarzen Schiesspulvers ist aber.

$$KO,\ NO_5 + S + C_3$$

und unlängst haben erst Bunsen und Schischkoff gezeigt,***) dass die bisher angenommene Zersetzung dieses Pulvers gänzlich unrichtig sei. Nach diesen beträgt aber der feste Rückstand vom Abbrennen des gewöhnlichen Schiesspulvers 68,06 p.C., die gasförmigen Bestandtheile

*) *Comptes rendus, tome 28, p. 325.*
**) *Annales de Chimie et de Physique, Série III, tome 23, p. 295.*
***) Dies. Journ. LXXV, 224.

nur 31,38 p.C. und dem Volumen nach bei 0° und 760 Mm. Barometerstand 19310 C.C.

Nimmt man nun die Zusammensetzung des gebräuchlichsten schwarzen Schiesspulvers im Durchschnitte gleich der von Bunsen und Schischkoff in ihrem untersuchten Pulver gefundenen an, so resultirt in 100 Gewichtstheilen schwarzen Schiesspulvers:

Kohlenstoff	7,69	p.C.
Wasserstoff	0,41	„
Sauerstoff	36,99	„

Lässt man ferner mit Bunsen und Schischkoff die beim freien Abbrennen gelieferte Heizkraft zu 619,5 Wärmeeinheiten gelten, so ergiebt sich, dass das weisse Schiesspulver im Verhältnisse 0,8081 : 1 weniger Wärme als das gewöhnliche Schiesspulver entwickle. Das schwarze Pulver gab aber beim freien Abbrennen eine Verbrennungs-Temperatur von 2993° C., es verhalten sich daher auf die Temperatur 0° und den Barometerstand von 760 Mm. bezogen,

	für das schwarze Pulver:		für das weisse Pulver:
	die gelieferten Gasmengen		
wie:	1	:	2,107
	die Flammen-Temperatur		
wie:	1	:	0,641
	die Rückstände hingegen		
wie:	1	:	0,77

Bei den genannten Verbrennungs-Temperaturen gäbe aber für 760 Mm. Barometerstand das von Bunsen und Schischkoff untersuchte schwarze Pulver nahezu 231411 C.C. Gase, das weisse Pulver aber 300798 C.C., und somit stünden die gelieferten Gasmengen im Verhältnisse wie:

1 : 1,300

Beim Abbrennen im geschlossenen Raume, also bei constantem Volumen und variablem Druck wird jedoch die Verbrennungs-Temperatur und somit auch die Anzahl der gebildeten C.C. Gase auf den Normal-Barometerstand reducirt, geändert, da sich hiebei die spec. Wärmen der Gase

beträchtlich ändern. Nimmt man nämlich mit Bunsen*) für diese Umstände die spec. Wärme des Stickstoffes zu 0,1717, der Kohlensäure zu 0,1702, des Kohlenoxydes zu 0,1758, des Wasserdampfes zu 0,1668 an, so folgt wie oben abgeleitet, die spec. Wärme der Summe der Verbrennungsproducte für's weisse Schiesspulver zu 0,1944, und die Verbrennungs-Temperatur $\frac{W}{\Sigma S} = \frac{506,3}{0,1944} = 2604,5^0$ C.; sowie die Menge der gelieferten Gase gleich 431162 C.C. Das von Bunsen und Schischkoff untersuchte schwarze Pulver gab aber für die Abbrennung im geschlossenen Raume die Flammen-Temperatur zu 3340° C., somit hiebei nahezu 258240 C.C. Gase.

Es resultiren also für's Abbrennen im geschlossenen Raume die Verhältnisse:

	schwarzes Pulver	zu	weissem Pulver
	für die Flammen-Temperaturen		
wie:	1	:	0,779
	für die Gasmengen		
wie:	1	:	1,669

Da nun die Wirksamkeit eines Schiesspulvers grossentheils von der Menge der beim Abbrennen gebildeten Gase abhängt, so dürfte in dieser Beziehung, gleiche Gewichtsmengen und Abbrennen im geschlossenen Raume vorausgesetzt, das neu dosirte weisse Schiesspulver die 1,67fache Wirkung des schwarzen Pulvers haben. Berücksichtiget man hingegen die Volumina der abbrennenden Schiesspulver, so stellt sich die Leistungsfähigkeit anders heraus. Bei der vorgenommenen für Schiesspulver üblichen, sogenannten trockenen Dichtenbestimmung zeigte sich nämlich, dass ein Gefäss, welches 102,542 Grm. weisses Schiesspulver fasste, 132,355 Grm. von gewöhnlichem Scheibenpulver aufnahm. Somit wäre die relative Dichte des neuen Pulvers dem schwarzen gegenüber gleich 0,774 und die Leistungsfähigkeit auf gleiche Volumina bezogen nur mehr 1,292.

---

*) Bunsen, Gasometrische Methoden, Braunschweig 1857, p. 255.

Um den gleichen Effect für Projectile, S etc. zu erzielen, sind also dem Gewichte na Th. schwarzem Pulver nur 60 Th. weisses Pul sirung I zu nehmen, welche nicht mehr als 31,5 theile Rückstand lassen, während letzterer beir Pulver nach Bunsen und Schischkoff 6 theile ausmacht. 100 Volumina des alten Sc brauchen aber zum Ersatz 77,4 Volumina Pulvers. Wie zu ersehen, liegt ein Haupt weissen Schiesspulvers nicht nur in der erh samkeit, sondern auch insbesondere für den Schiesswaffen aller Art und zu Sprengungen senen Räumen wie Bergwerken etc. in der w Flammen-Temperatur, so dass eine grössere Schüssen als bisher, unmittelbar auf einander ohne dass sich die Geschützwände oder die Luft in den Stollen, Tunnels etc. zu sehr erhi

Mögen diese, wie mehrmals bemerkt, nur a weise richtigen Daten dazu beitragen, die allg merksamkeit dem neuen weissen Schiesspulver welches wenigstens als Sprengpulver das al Kraft übertrifft und in dieser Beziehung der der Schiessbaumwolle nahe steht, vor dies Leichtigkeit und Billigkeit der Darstellung, s änderlichkeit beim Aufbewahren anbelangt, verdient.

Für den weiteren Vergleich des schwarzei weissen Schiesspulvers mag noch folgendes b Da das neue Pulver chlorsaures Kali enthält, kanntlich beim Gebrauche aller bisherigen Sc Surrogate, deren Bestandtheil es bildet, die zu Folge seiner Zerlegungsproducte in hoher angreift und selbst das Rosten eiserner Läufe weise Zersetzung beim Anziehen hygroskopisc bewirken kann, so liegt die Befürchtung nahe auch von unserem Pulver gelte. Träte diesei thatsächlich ein, so würde das weisse Pul Sprengpulver dienen können, als solches aber nete Erfolge bedingen. Wenn aber beim Ab

neuen weissen Pulvers sich thatsächlich nur die Zerlegungsproducte des Schema I bildeten, so ist nicht einzusehen, warum dasselbe schädlicher auf die Feuerwaffen als das alte schwarze Pulver wirken sollte. Im Gegentheile, der bei gleicher Wirksamkeit viel geringere feste Rückstand im Rohr, müsste eher eine Schonung der Feuerwaffe zur Folge haben. Ob dem wirklich so sei, liesse sich am einfachsten durch mit einer bestimmten Feuerwaffe vorgenommene und längere Zeit fortgesetzte Schiessversuche entscheiden, zu welchen Versuchen mir aber leider jede Gelegenheit mangelt. Da ferner das neue Pulver weniger hygroskopisch ist als das alte, so kann ein eigentliches Feuchtwerden desselben nicht leicht eintreten und somit wäre die Zerstörung von längere Zeit im geladenen Zustande verbleibenden Feuerwaffen auch nicht zu besorgen. Weitere grosse Vortheile bietet aber das weisse Pulver gegenüber dem schwarzen durch die so schwere Explosionsfähigkeit bei Druck und Schlag. Nur der heftigste Schlag von Eisen auf Eisen bewirkt Explosion, dagegen kann es durch Reibung von Holz auf Metall, zwischen Steinen, Thonmassen etc. nicht dazu gebracht werden. Wohl aber hat man sich vor Reiben des Pulvers mit Kohle oder Schwefel und selbst vor dem zufälligen Vermengen damit zu hüten, welches sehr leicht die Explosion bedingt. Ebenso gehört die leichte Entzündbarkeit durch Funken, namentlich der elektrischen Funken, durch glimmende und mit Flamme brennende Körper und das natürlich unmögliche Abschwärzen, endlich die Verwendbarkeit im ungekörnten Zustande als Schiess- oder Sprengpulver, zu den Vortheilen. Die Bereitungsweise des neuen Pulvers ist gegenüber jener des schwarzen Pulvers eben in Folge der leichten Beischaffung der Rohmaterialien, der leichten Vermischung halber und des Fortfallens des Verdichtens, Körnens, Glänzens etc. ausserordentlich erleichtert und verkürzt. Es lassen sich sogar bei gegebenen Rohmaterialien in wenig Stunden grosse Mengen des neuen Pulvers ohne Benutzung weiterer Geräthe als etwa einer Stampfe und eines Mischfasses bereiten. Dass endlich das neue Pulver trotz des höheren An-

schaffpreises der benutzten Rohmaterialien bei gleichem Gewichte dennoch billiger als das alte Schiesspulver zu stehen komme, bedarf keines weiteren Beweises und noch augenfälliger günstig stellt sich der Kostenpunkt bei Berücksichtigung der erhöhten Leistungsfähigkeit heraus.

Nachdem das genannte Dosirungsverhältniss I schon im Jahre 1856 ermittelt war, kam mir der Bericht Augendre's über sein weisses Schiesspulver an die Pariser Akademie der Wissenschaften zur Hand,*) nach welchem er selbst ein anderes Dosirungs-Verhältniss als das in den meisten deutschen Zeitschriften angegebene verwendet. Augendre nimmt nämlich hiernach:

Kaliumeisencyanür	1	Gewichtstheil,
Rohrzucker	1	„
Chlorsaures Kali	2	„

was für 100 Gewichtstheile die Dosirung:

Kaliumeisencyanür	25	Gewichtstheile	oder	1,000	Aeq.
Rohrzucker	25	„	„	1,235	„
Chlorsaures Kali	50	„	„	3,446	„

gibt. Wie zu ersehen nähert sich dieses Verhältniss sehr dem von mir gewählten. Nach dem gegebenen Zerlegungsschema I glaube ich aber die von mir gefundene Dosirung als die richtigere und vortheilhaftere ansehen zu dürfen.

XX.

Beiträge zur Kenntniss des Kreatinins.

Von

Dr. M. Loebe.

Das Kreatinin wurde zuerst 1844 von Pettenkofer (Ann. d. Chem. u. Pharm. LII, 97) aus dem Harn dargestellt. Er erhielt aus frischem Menschenharn, wenn derselbe abgedampft, mit kohlensaurem Natron neutralisirt und der Rückstand mit Alkohol ausgezogen wurde, auf Zusatz von

*) *Comptes rendus, tome 30, p. 179.*

concentrirter Chlorzinklösung eine krystallinische Verbindung von Chlorzink mit einem stickstoffhaltigen Körper, welcher nach Behandlung mit Baryt und Bleioxydhydrat in farblosen glänzenden Krystallen gewonnen wurde.

Fast gleichzeitig beschrieb Heintz (Pogg. Ann. LXII, 602) eine durch Chlorzink aus dem Harn abgeschiedene Säure, gab aber später (Pogg. Ann. LXX, 466) an, dass das von ihm erhaltene Zinksalz mit der von Pettenkofer entdeckten Chlorzinkverbindung identisch sei.

Im Jahre 1847 veröffentlichte Liebig (Ann. d. Chem. u. Pharm. LXII, 257—369 u. dies. Journ. XLIII, 281) seine classische Arbeit über die Bestandtheile der Flüssigkeiten des Fleisches. Er nahm Gelegenheit, das bereits von Chevreul im Jahre 1835 im Fleischsafte entdeckte Kreatin genauer zu untersuchen, und zeigte, dass dasselbe bei der Einwirkung von trocknem Salzsäuregas in die salzsaure Verbindung eines anderen stickstoffhaltigen Körpers übergehe, der sich von dem Kreatin nur durch ein Minus von 2 Aeq. Wasser unterscheide, und den er Kreatinin nannte.

Die Aehnlichkeit des Kreatinins in seiner Zusammensetzung mit dem von Pettenkofer entdeckten krystallinischen Körper veranlasste Liebig, jene Chlorzinkverbindung aus dem Harn darzustellen, und es ergab sich, dass durch die Zersetzung derselben ein Gemenge von Kreatin und Kreatinin erhalten werde.

Nach Liebig ist das Kreatinin im Harn an eine stickstoffhaltige jedoch nicht näher untersuchte Säure gebunden.

Die Darstellung des Kreatinins geschieht am leichtesten aus Harn; grosse Mengen erhielt ich aus dem Harn eines Hundes, der zum Zweck anderweitiger Untersuchungen täglich viel Fleisch zu fressen bekam. Dieser Harn war so concentrirt, dass auf Zusatz von Salpetersäure sogleich ein Niederschlag von salpetersaurem Harnstoff entstand.

Nach der von Liebig angegebenen Methode der Darstellung des Kreatinins aus Harn wird derselbe mit

Kalkwasser und Chlorcalcium versetzt, filtrirt, eingedampft und nach der Entfernung der beim Erkalten sich ausscheidenden Krystalle die Mutterlauge mit $\frac{1}{24}$ ihres Volumens concentrirter Chlorzinklösung versetzt. Nach einigen Tagen hat sich das Kreatininchlorzink in rundlichen Körnern abgesetzt, dieselben werden in kochendem Wasser gelöst und die Lösung einige Zeit mit Bleioxydhydrat gekocht, filtrirt, durch Thierkohle von Blei und Farbstoff befreit und zur Trockne verdunstet; aus dem Rückstand wird das Kreatinin durch Alkohol von Kreatin getrennt.

Bei der Gewinnung von Kreatinin aus jenem Hundeharn schlug ich im Wesentlichen denselben Gang ein, dampfte aber den durch Kalk und Chlorcalcium von den phosphorsauren Erden getrennten Harn ein und zog mit warmen Alkohol aus. Aus der bei gelinder Wärme concentrirten Lösung krystallisirte beim Erkalten viel Harnstoff, die Mutterlauge wurde mit Chlorzink gefällt. Bei der Verarbeitung von Hundeharn ist auf die Gegenwart der Kynurensäure zu achten; das Kalksalz dieser Säure geht nämlich in das alkoholische Extract mit über und es scheidet sich die Kynurensäure bei Zusatz von Chlorzink sogleich in Krystallen aus. Man muss daher vor der Fällung des Kreatinins die Kynurensäure durch Salzsäure vorsichtig (weil die Kynurensäure in einem Ueberschuss von Salzsäure löslich ist) abscheiden und die Flüssigkeit durch Aetzkalk wieder neutralisiren.

Wird Menschenharn zur Darstellung von Kreatinin verwendet, so ist die Entfernung des Harnstoffs nicht nöthig, doch ist es auch hier zweckmässig, einen alkoholischen Auszug des eingedampften Harns zu bereiten, weil aus diesem sich das Kreatininchlorzink leichter ausscheidet als aus wässriger Lösung.

Liebig giebt bereits an, dass zur Fällung von Kreatinin nur wenig Chlorzinklösung anzuwenden sei, weil, selbst wenn dasselbe möglichst neutral ist, ein Ueberschuss das gebildete Kreatininchlorzink auflöst, aber selbst bei vorsichtiger Anwendung des Chlorzinks erhält man nicht alles Kreatinin in dem Niederschlag, ein Theil der Chlorzinkverbindung bleibt immer gelöst.

Vollständiger ist mir die Fällung mit einer alkoholischen Chlorzinklösung gelungen. Wenn man festes möglichst säurefreies Chlorzink mit dem gleichen Gewicht starken Alkohol übergiesst, öfters umschüttelt und einige Zeit stehen lässt, so erhält man eine Lösung, welche sich besonders gut zur Abscheidung des Kreatinins eignet; aber auch diese muss mit Vorsicht, und darf nicht in zu grossem Ueberschuss angewendet werden. Das Kreatininchlorzink scheidet sich dann in kurzer Zeit und bei einiger Vorsicht fast vollständig aus, und zwar bildet sich neben den für diese Verbindung so charakteristischen warzenförmigen Krystallgruppen, welche oft die Gefässwände mit einer festen Kruste überziehen, ein krystallinischer Niederschlag, der unter dem Mikroskop sternförmig und büschelförmig gruppirte Nadeln zeigt. Besonders häufig finden sich in diesem Niederschlag die Krystalle mit besenförmig sich spaltenden Enden; oft haben sie das Aussehen eines Knochens und durchkreuzen sich zuweilen rechtwinklig oder schief. Dieselben Krystalle erhält man auch, wenn reines Kreatinin durch alkoholische Chlorzinklösung gefällt wird; sie sind schneeweiss, verwittern nicht, lösen sich in kochendem Wasser und scheiden sich beim Erkalten zum Theil wieder aus, in Alkohol sind sie sehr schwer löslich.

Ich habe die Löslichkeit des Kreatininchlorzinks in kochendem Wasser durch Versuche ermittelt und dazu einen kleinen Apparat angewendet, welcher erlaubt, eine heiss gesättigte Lösung kalt zu wägen, ohne dass durch die Verdunstung des Wassers während des Erkaltens ein Verlust entsteht.

Dieser Apparat, der auch zu Löslichkeitsbestimmungen anderer Körper bei höheren Temperaturen angewendet werden kann und sehr genaue Resultate liefert, besteht in Folgendem:

Ein Kochfläschchen ist mit einem Kork luftdicht verschlossen, welcher zwei Mal durchbohrt ist; die eine Durchbohrung ist zur Aufnahme eines kleinen Trichters bestimmt, dessen Rohr luftdicht in dieselbe passt; sie kann

auch durch einen kleinen Kork oder Glasstöpsel gut schlossen werden. In die andere Durchbohrung mü ein kleines Chlorcalciumrohr. Man wägt nun zuerst Kochfläschchen allein; sein Gewicht sei a; dann den mit dem Chlorcalciumrohr und dem kleinen Stöpsel; d Gewicht sei b. Sodann bringt man den vorher erwär Trichter in die für ihn bestimmte Oeffnung im Kork filtrirt die durch längeres Kochen der Substanz mit W erhaltene gesättigte Lösung in den Apparat. Darauf fernt man den Trichter schnell, verschliesst die Oeff sogleich mit dem kleinen Stöpsel und lässt den Ap erkalten. Aller Wasserdampf, der sich aus der Flüssi entwickelt, condensirt sich an den Wandungen des Gef oder wird von dem Chlorcalcium absorbirt und also gewogen, wenn man nach dem Erkalten den Appara die Wage bringt; sein Gewicht sei alsdann c, so hat eine heiss gesättigte Lösung von Kreatininchlorzink in Apparat gehabt, deren Gewicht c — (a + b) beträgt. entfernt nun den Kork, verdampft die Lösung im K fläschchen und wägt alsdann den trocknen Rückstand

27,790 Grm. einer bei 100° gesättigten wässrigen sung von Kreatininchlorzink gab 0,980 Grm. troc Rückstand, also lösen 26,81 Wasser 0,98 Kreatininc zink oder 100 Theile Wasser lösen 3,65 Theile Kreat chlorzink.

31,487 Grm. bei 100° gesättigter Lösung gab 1, Grm. trocknen Rückstand, also lösen 30,4048 Wasser 1, Kreatininchlorzink oder 100 Th. Wasser lösen 3,55 Kreatininchlorzink. Im Mittel lösen also:

100 Th. Wasser 3,604 Th. Kreatininchlorzink ode

1 Th. Kreatininchlorzink löst sich in 27,74 Th. W bei 100°.

Die Löslichkeit bei gewöhnlicher Temperatur w so ermittelt, dass eine heiss gesättigte Lösung von K tininchlorzink nach dem Erkalten filtrirt, gewogen eingedampft wurde.

[redacted] bei 15° gesättigter wässriger Lö [redacted] Rückstand, also lösen

14,2570 Grm. Wasser 0,2757 Grm. Kreatininchlorzink oder

100 Th. Wasser lösen bei 15° 1,94 Th. Kreatininchlorzink.

5,2306 bei derselben Temperatur gesättigte Lösung gab 0,0902 Grm. trocknen Rückstand, also lösen 5,1404 Wasser 0,0902 Kreatininchlorzink oder

100 Th. Wasser lösen bei 15° 1,75 Th. Kreatininchlorzink. Im Mittel lösen also:

100 Th. Wasser bei 15° 1,84 Th. Kreatininchlorzink, oder

1 Th. Kreatininchlorzink löst sich in 53,8 Th. Wasser bei gewöhnlicher Temperatur.

In Alkohol ist das Kreatininchlorzink, wie bereits erwähnt, sehr schwer löslich; 1 Th. Kreatininchlorzink löst sich in etwa 520 Th. Weingeist bei gewöhnlicher Temperatur, absoluter Alkohol löst fast nichts auf, in Aether ist es unlöslich.

Bei 100° verlieren die Krystalle kein Wasser, weiter erhitzt schmelzen sie und verkohlen, es entwickeln sich Dämpfe vom Geruch nach verbranntem Kreatinin und von alkalischer Reaction, während Salmiak sublimirt und eine voluminöse, schwer verbrennliche Kohle zurückbleibt.

Das aus dem Harnextract erhaltene Kreatininchlorzink kann nicht leicht durch Umkrystallisiren aus einer heissen wässrigen Lösung rein erhalten werden, am einfachsten gewinnt man es durch Fällen einer alkoholischen Kreatininlösung mit alkoholischer Chlorzinklösung in der Wärme, worauf sich beim Erkalten die Krystalle abscheiden. Sehr rein und schön ausgebildet erhielt ich Krystalle dieser Verbindung, indem ich eine nicht zu verdünnte alkoholische Lösung von Kreatinin mit der Chlorzinklösung vorsichtig fällte und den Niederschlag in möglichst wenig Salzsäure in der Wärme auflöste; nach dem Erkalten hatten sich die Krystalle in grossen sternförmig gruppirten vierseitigen Nadeln mit schiefer Endfläche abgeschieden.

Um hierbei einen Verlust an Substanz möglichst zu umgehen, verfährt man am besten so, dass man eine Por-

tion des Niederschlags in reiner Salzsäure unter Zus:
von Alkohol bei mässiger Wärme auflöst und dann v
dem übrigen Niederschlag so viel dazu bringt, bis si
derselbe nicht mehr auflöst; nach dem Erkalten krysta
sirt das Kreatininchlorzink in den erwähnten Nadeln au

Diese Krystalle sind wirklich Kreatininchlorzink, v
ich mich durch Versuche über ihre Löslichkeit, sov
durch einige Chlorbestimmungen überzeugt habe.

Aus den Analysen, welche ich zur Ermittelung c
Zusammensetzung des Kreatininchlorzinks ausgeführt ha
ergiebt sich dieselbe zu:

$$C_8H_7N_3O_2 . ZnCl . HO =$$
$$C_8H_7N_3O_2 . ClH . ZnO.$$

Eine abgewogene Menge bei 100° getrockneter Sı
stanz wurde in verdünnter Salpetersäure gelöst, duı
kohlensaures Natron das Zink ausgefällt und als Zinkoı
gewogen; aus dem mit Salpetersäure angesäuerten Filt
wurde das Chlor durch salpetersaures Silberoxyd gefä
Zu den Stickstoffbestimmungen wurde die bei 100° ı
trocknete Substanz mit Natronkalk verbrannt und das A
moniak in einer titrirten Schwefelsäure aufgefangen, welı
darauf mit einer titrirten Natronlösung zurücktitrirt wur

0,175 Grm. Substanz gaben 0,038 Grm. Zinkoxyd
0,0305 Grm. Zink 17,42 p.C. Zink.

0,175 Grm. Substanz gaben 0,129 Grm. Chlorsilber
0,0319 Grm. Chlor = 18,23 p.C. Chlor.

0,305 Grm. Substanz gaben 0,065 Grm. Zinkoxyd
0,0521 Grm. Zink = 17,09 p.C. Zink.

0,305 Grm. Substanz gaben 0,228 Grm. Chlorsilber
0,0564 Grm. Chlor = 18,49 p.C. Chlor.

0,132 Grm. Substanz gaben 0,100 Grm. Chlorsilber
0,0247 Grm. Chlor = 18,71 p.C. Chlor.

0,105 Grm. Substanz gaben 0,028 Grm. Ammoniak
0,023 Grm. Stickstoff = 21,90 p.C. Stickstoff.

0,097 Grm. Substanz gaben 0,0261 Grm. Ammoniak
0,0214 Grm. Stickstoff = 22,06 p.C. Stickstoff.

Hieraus ergiebt sich die Zusammensetzung des Kr
tininchlorzinks (oder salzsauren Kreatininzinkoxyds) z

	Berechnet.		Gefunden.		
			I.	II.	III.
$C_8 H_7 N_3 O_2$	59,47	N_3 22,10	21,90	22,06	—
Zn	17,10		17,42	17,09	—
Cl	18,68		18,23	18,49	18,71
HO	4,73		—	—	—
	100,00				

Wenn es gilt, Kreatinin in grösseren Mengen herzustellen, so ist es am einfachsten, dasselbe aus Harn durch Fällen mit Chlorzink nach der vorhin beschriebenen Methode abzuscheiden. Morgenharn ist wegen seines Reichthums an Kreatinin vorzuziehen. Bei der Zersetzung des Kreatininchlorzinks ist die von Liebig angegebene sehr praktische und leicht auszuführende Methode anzuwenden. Doch ist hierbei besonders auf grosse Reinheit des Bleioxydhydrats zu achten, namentlich muss dasselbe vollständig frei von Kali sein.

Man erhält alsdann, wenn die Lösung des Kreatininchlorzinks mit Bleioxydhydrat gekocht, eingedampft und mit Alkohol ausgezogen wird, das Kreatinin in den meist wetzsteinförmigen Krystallen, wie sie von Lehmann in seinem Handbuch der physiologischen Chemie p. 116 abgebildet sind. Eine alkalische Reaction des Kreatinins habe ich nicht wahrnehmen können, wenigstens glaube ich mich davon durch zahlreiche nach der Liebig'schen Vorschrift ausgeführte Versuche überzeugt zu haben.

Liebig bemerkte bereits, dass bei der Zersetzung von Kreatininchlorzink neben Kreatinin auch Kreatin erhalten werde; er hielt dasselbe anfänglich für eine zufällige Beimengung, aber Heintz (Pogg. Ann LXXIV, 125 und Ann. d. Chem. u. Pharm. LXVIII, 361) hat sich überzeugt, dass es in der Chlorzinkverbindung nicht präformirt enthalten sei, sondern erst aus dem Kreatinin durch Wasseraufnahme entstehe und zwar, dass immer nur ein Theil des Kreatinins in Kreatin übergehe.

Liebig (Ann. d. Chem. u. Pharm. CVIII, 354) fand bei Gelegenheit der Untersuchung von Hundeharn, dass der Kalk im Stande sei, das Kreatinin in Kreatin zu ver-

wandeln. Er behandelte schwefelsaures Kreatinin mit Kalkmilch, filtrirte und liess die Flüssigkeit mehrere Monate stehen; sie hatte keine Krystalle abgesetzt, gab aber nach dem Verdunsten Krystalle von Kreatin und enthielt kein Kreatinin mehr. Daher erklärt er es, warum man Kreatin im Harn findet; er konnte in der That dasselbe nicht nachweisen, wenn der Harn nicht vorher einige Zeit mit Kalk behandelt worden war.

[*Anmerkung.* Unter Leitung des Herrn Prof. Pettenkofer habe ich eine Beobachtung gemacht, welche keineswegs der Liebig'schen Erfahrung widerspricht, aber vielleicht etwas zur näheren Ermittelung dieses Gegenstandes beiträgt. Wenn man das alkoholische Extract von eingedampftem concentrirten Harn, welcher vorher durch Kalk von den phosphorsauren Erden befreit worden ist, einige Zeit stehen lässt, so scheiden sich kleine sehr glänzende Blättchen von Kreatin ab, welche zum Theil in der Flüssigkeit suspendirt bleiben, zum Theil sich zu Boden setzen. Ich habe diese Beobachtung öfters am Hundeharn gemacht. Besonders leicht scheidet sich das Kreatin aus seinen Lösungen aus, wenn man einige Zeit Schwefelwasserstoff durchgeleitet hat. Kreatinin verhält sich ganz anders; leitet man nämlich durch eine alkoholische Lösung von Kreatinin Schwefelwasserstoff, so krystallisirt Schwefel aus der Lösung, das Kreatinin bleibt unverändert; giesst man die Flüssigkeit von den Krystallen ab und leitet wiederholt Schwefelwasserstoffgas durch, so scheiden sich von Neuem Krystalle von Schwefel aus. Aus einer alkoholischen Harnstofflösung erhält man auf diese Weise keine Krystalle von Schwefel. Diess diene blos als vorläufige Mittheilung von Erfahrungen, die ich weiter auszudehnen im Begriff bin.]

Die nachfolgenden Analysen, welche ganz nach der früher beschriebenen Methode ausgeführt sind, sollen zunächst zeigen, in welchen Quantitäten das Kreatinin aus dem Harn zu gewinnen ist.

2180 C.C. Morgenharn, welche 47,63 Grm. Harnstoff enthielten, gaben 1,360 Grm. Kreatininchlorzink, entspre-

chend 0,780 Grm. Kreatinin; das Verhältniss des Harnstoffs zum Kreatinin ergiebt sich hieraus wie

1 : 0,016.

300 C.C. Morgenharn, welche 10,406 Grm. Harnstoff enthielten, gaben 0,362 Grm. Kreatininchlorzink, entsprechend 0,2076 Grm. Kreatinin; das Verhältniss des Harnstoffs zum Kreatinin also wie

1 : 0,019.

400 C.C. Menschenharn, im Laufe des Tages entleert, welche 8,90 Grm. Harnstoff enthielten, gaben 0,423 Grm. Kreatininchlorzink, entsprechend 0,2426 Grm. Kreatinin; das Verhältniss des Harnstoffs zum Kreatinin also wie

1 : 0,029.

Anders gestalteten sich die Verhältnisse beim Hundeharn; bei diesem war im Vergleich zum Kreatinin der Harnstoffgehalt bedeutend vermehrt.

Aus 977 C.C. Hundeharn, welche 95,74 Grm. Harnstoff enthielten, wurden gewonnen: 1,029 Grm. Kreatininchlorzink, entsprechend 0,5903 Grm. Kreatinin; das Verhältniss des Harnstoffs zum Kreatinin ist daher

1 : 0,00613.

1080 C.C. Hundeharn (bei verringerter Fleischkost), welche 85,32 Grm. Harnstoff enthielten, gaben 0,998 Grm. Kreatininchlorzink, entsprechend 0,572 Grm. Kreatinin; das Verhältniss des Harnstoffs zum Kreatinin ist also

1 : 0,0067.

Die Menge des täglich mit dem Harn secernirten Kreatinins habe ich durch 10 mit dem Harn zweier männlichen Individuen bei gemischter Kost angestellte Versuche ermittelt.

A.

1) Aus dem Harn von 24 Stunden wurden erhalten:
1,665 Grm. Kreatininchlorzink = 0,9890 Grm. Kreatinin.

2) Aus dem Harn von 2 Tagen:
2,235 Grm. Kreatininchlorzink = 1,3232 Grm. Kreatinin giebt für 24 Stunden 0,6616 Grm. Kreatinin.

3) Aus dem Harn von 24 Stunden:
1,584 Grm. Kreatininchlorzink = 0,8408 Grm. Kreatini
4) Aus dem Harn von 2 Tagen:
2,395 Grm. Kreatininchlorzink = 1,4226 Grm. Kre tinin, giebt für 24 Stunden 0,7113 Grm. Kreatinin.
4) Aus dem Harn von 3 Tagen:
3,050 Grm. Kreatininchlorzink = 1,8117 Grm. Kre tinin, giebt für 24 Stunden 0,6039 Grm. Kreatinin.
6) Aus dem Harn von 24 Stunden:
0,981 Grm. Kreatininchlorzink = 0,5827 Grm. Kreatini

B.

1) Aus dem Harn von 24 Stunden:
1,014 Grm. Kreatininchlorzink = 0,6023 Grm. Kreatinin
2) Aus dem Harn von 24 Stunden:
1,445 Grm. Kreatininchlorzink = 0,8583 Grm. Kreatinin.
3) Aus dem Harn von 2 Tagen:
3,095 Grm. Kreatininchlorzink = 1,840 Grm. Kreatinin, giebt für 24 Stunden 0,920 Grm. Kreatinin.
4) Aus dem Harn von 24 Stunden:
1,201 Grm. Kreatininchlorzink = 0,7133 Grm. Kreatinin.

Im Mittel wurden also von:

A. 0,7315 Grm., von
B. 0,7734 Grm. Kreatinin in 24 Stunden entleert.

Vorstehende Untersuchungen sind theils im Laboratorium des Herrn Prof. Pettenkofer zu München, theils in dem des Herrn Prof. Lehmann zu Jena ausgeführt worden.

XXI.
Ueber das ätherische Oel von *Ledum palustre*.

Von

Dr. A. Froehde.

Das ätherische Oel von *Ledum palustre* (des Sumpfporstes, Porschkrautes, des wilden Rosmarins) dieser durch ihre narkotischen Eigenschaften, durch die betrügerische Anwendung als Surrogat für Hopfen, in Russland als Gerbmaterial, sowie als Vertreibungsmittel von lästigen Insecten, so allgemein bekannten Pflanze, wurde zuerst durch Rauchfuss*) und bald darauf durch Meissner**) bekannt, später auch von Grassmann,***) als es ihm geglückt war, ausser dem ätherischen Oel ein *Stearopten* (den Ledumkampfer) zu erhalten, beschrieben und seitdem noch von Willigk†) bei Veranlassung einer Untersuchung Rochleder's „über die natürliche Familie der Ericineen" der Elementaranalyse unterworfen. Da somit dieses ätherische Oel noch nicht Gegenstand einer weiter ausgedehnten Untersuchung gewesen ist, so veranlasste mich mein hochverehrter Lehrer Herr Prof. Rammelsberg, indem er mir gütigst eine hinreichende Menge des Oels zur Disposition stellte und mich bereitwilligst mit seinem Rath unterstützte, eine solche zu unternehmen.

Das Oel war röthlich gelb, besass den starken Geruch des blühenden Krautes in hohem Grade, löste sich sehr wenig in Wasser, leicht dagegen in Alkohol und

---

*) Tromsdorff's Journ. III, 189.

**) Berliner Jahrbücher für Pharmacie. III, 170.

***) Repertorium für Pharmacie. XXXVIII, 53.

†) 1852. Wiener Acad. Berichte IX, 302; Journ. f. prakt. Chem. LVIII, 205; Ann. d Chem. und Pharm. LXXXIV, 363.

Aether. Dem Wasser theilt es einen widerlich bittern, nachher brennenden Geschmak mit, der noch bei sehr grosser Verdünnung auftritt. Während eines mehr als halbjährigen Stehens hatte es ein Stearopten nicht abgesetzt.

Grassmann dagegen erhielt aus dem russischen *Ledum palustre* entweder gleich unmittelbar bei der Destillation auf dem Destillat eine zusammenhängende, aus feinen Nadeln bestehende Krystallrinde des Stearoptens oder ein gelbliches Oel, woraus sich jenes bei der Temperatur des Sommers absetzte. Es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether, krystallisirt in feinen Prismen, lässt sich unzersetzt sublimiren und hat nach Buchner*) die Zusammensetzung $C_{50}H_{43}O_3$.

Dieses Stearopten konnte, selbst wenn man das Oel der Temperatur des schmelzenden Eises aussetzt, nicht erhalten werden. Worauf die Bildung desselben beruht, lässt sich hieraus nicht entnehmen. Wenn es auch möglich ist, dass die Ursache im Klima liegt, in welchem Falle sich die Erscheinung der analogen beim Schierling beobachteten an die Seite stellt, welcher, wie bekannt, in Schottland kein Coniin enthält, so ist wohl mehr anzunehmen, dass die Art der Anwendung des Krautes in getrocknetem oder frischem Zustande die Bedingung für die Bildung des Stearoptens sein mag.**)

Die Analyse des rohen Oels führte nicht zu denselben Zahlen, wie die unten angeführte Analyse von Willigk.

I. 0,2373 lieferten mit Kupferoxyd und chlorsaurem Kali verbrannt 0,616 Kohlensäure und 0,226 Wasser.

II. 0,376 lieferten 0,976 Kohlensäure und 0,3595 Wasser,

---

*) N. Repertorium der Pharm. XCVII, 1.

**) Seine Menge berechnet sich nach Grassmann's Angaben zu 1,05 p.C., die des Oels zu 0,5 p.C., während Rauchfuss 3,1 und Meissner 1,5 p.C. ätherisches Oel ohne Stearopten erhielten.

Diess giebt in 100 Theilen:

	I.	II.
Kohlenstoff	70,79	70,93
Wasserstoff	10,58	10,62
Sauerstoff	18,63	18,45
	100	100

Das Oel reagirte sauer. Zur Trennung des sauren Bestandtheils mit concentrirter Kalilauge versetzt und mehrmals geschüttelt, färbte es sich etwas dunkler und trennte sich nach einiger Zeit in zwei durchsichtige Schichten, in eine obere (A), die aus dem säurefreien Oel bestand, und in eine geringe untere, dunkelbraun gefärbte Schicht (B), welche die an Kali gebundene Säure und die überschüssige Kalilauge enthielt.

Die obere Schicht (A), mit etwas destillirtem Wasser von der Kalilauge befreit und durch Chlornatrium vollständig entwässert, zeigte fast dieselbe Zusammensetzung wie das rohe Oel.

III. 0,3453 lieferten bei der Verbrennung 0,901 Kohlensäure und 0,3295 Wasser.

IV. 0,1245 gaben 0,320 Kohlensäure und 0,121 Wasser.

In 100 Th.:

	III.	IV.
Kohlenstoff	70,71	70,09
Wasserstoff	10,60	10,79
Sauerstoff	18,69	19,12
	100	100

Das spec. Gew. war 0,922.

Der an Kali gebundene Theil des Oels (B) trübte sich, mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, indem sich feine Oeltröpfchen ausschieden, klärte sich indess bald und liess eine schmale Schicht eines dunkelbraunen zähflüssigen Oels an die Oberfläche steigen, welches den starken, durchdringenden Geruch von *Ledum palustre* in erhöhtem Grade besass und längere Zeit der Luft ausgesetzt zu einem braunen Harz fest wurde. Der von den unorganischen Beimengungen möglichst befreite Theil führte bei der Verbrennung zu folgenden Zahlen, wobei indess durch eine geringe Beimengung nicht ganz entfernten Kalisalzes der Kohlenstoffgehalt etwas zu gering gefunden worden ist.

V. 0,1601 gaben 0,321 Kohlensäure und 0,097

Die einfachsten Formeln, welche diesen Zah sprechen, sind $C_8H_6O_4$ und $C_{16}H_{10}O_8$, für welche die ergiebt

	Berechnet.		Gefunden
	$C_8H_6O_4$	$C_{16}H_{10}O_8$	
Kohlenstoff	55,81	56,47	54,68
Wasserstoff	6,98	5,88	6,74
Sauerstoff	37,21	37,65	38,58
	100	100	100

Wäre die erstere Formel die rationelle, so mü Säure mit der Crotonsäure identisch und mit der Terpentinöl gewonnenen Pyroterebylsäure homol Diess ist aber nicht der Fall, denn in der mit scl dem Kali behandelten und mit verdünnter Schwe versetzten Masse liess sich nicht der geringste nach Essigsäure bemerken.

Die Formel $C_{16}H_{10}O_8$ dagegen gewinnt dad Wahrscheinlichkeit, dass sie sich von dem den E eigenthümlichen und auch in *Ledum palustre* entl Ericinon, wenn man für dasselbe nicht die von Ul geleitete Formel $C_{24}H_{12}O_9$, sondern die von A. W wohl wegen der geraden Zahl der Atome überha geschlagene Formel $C_{16}H_8O_6$ annimmt, durch ein 2HO unterscheidet. Dadurch steht das Ericinon z Säure in derselben Beziehung, wie des Cumarin marinsäure.

$$C_{18}H_6O_4 + 2HO = C_{18}H_8O_6$$
Cumarin. Cumarinsäure.

$$C_{16}H_8O_6 + 2HO = C_{16}H_{10}O_8$$
Ericinon. Ledumsäure.

In der That zersetzt sich das Ericinon in seiner allmählich unter Bräunung und nimmt eine saure an; auch die Krystalle verändern sich unter röthlicl bung; durch Alkalien wird es unter Sauerstoffab

*) Kopp und Will, Jahresbr. f. 1859, p. 536.

rasch gebräunt. Die von Uloth aufgestellte Beziehung des Ericinons zum Pyrocatechin oder der Oxyphensäure

$$C_{24}H_{12}O_8 + O = C_{24}H_{12}O_9$$
2 Pyrocatechin. Ericinon.

wird dadurch sehr unwahrscheinlich, dass das Pyrocatechin nicht in Chloranil zersetzt werden kann, während das Ericinon durch Salzsäure und chlorsaures Kali leicht in Chloranil übergeht. Diese Zersetzung findet in folgender Gleichung den einfachsten Ausdruck:

$$C_{16}H_8O_6 + 6O + 12Cl = C_{12}Cl_4O_4 + 2C_2O_4 + 8HCl$$
Ericinon. Chloranil.

Es ist daher möglich, dass sich der Atomcomplex, welchen bei der trockenen Destillation das Ericinon liefert, bei der Destillation mit Wasser in die Säure des Ledumöls verwandelt.

Die von der öligen Säure befreite Flüssigkeit, enthielt ausser schwefelsaurem Kali noch flüchtige Fettsäuren, wie sie sich in den meisten ätherischen Oelen finden, und wurde, um sie näher zu bestimmen, destillirt. Ameisensäure war nicht in dem Destillat vorhanden, es reducirte weder Quecksilberchlorid noch Quecksilberoxyd. Mit kohlensaurem Natron zum Theil gesättigt und destillirt, liessen sich in dem von Neuem eingedampften Destillat nach Zusatz von verdünnter Schwefelsäure einige Tröpfchen Valeriansäure erkennen, wobei sich noch der Geruch der Buttersäure entwickelte. Der Rückstand nach neuem Zusatz von verdünnter Schwefelsäure gab auf dieselbe Weise behandelt einen starken Geruch nach Essigsäure.

Die flüchtigen Fettsäuren und namentlich die Valeriansäure sind es daher, welche den eigenthümlichen Geruch von *Ledum palustre* mit bedingen.

Um darüber Gewissheit zu erlangen, ob ausser der durch Kalilauge ausgezogenen Säure von der wahrscheinlichen Zusammensetzung $C_{16}H_{10}O_8$ noch eine andere Säure aus dem Oel zu erhalten sei, wurde ein Theil desselben mit festem Kali der Destillation unterworfen und nach zweimaligem Zurückgiessen des Destillats ein farbloses Oel erhalten, (E) welches namentlich auf Fliesspapier ver-

flüchtigt, einen angenehmen Geruch besass und an d‹ Luft Sauerstoff aufnahm, wie sich durch die eintreten‹ Färbung zu erkennen gab. Der Siedepunkt desselben l‹ zwischen 124°—160°.

VI. 0,158 lieferten bei der Verbrennung 0,485 Ko lensäure = 83,72 p.C. Kohlenstoff und 0,164 Wasser = 11,‹ p.C. Wasserstoff.

VII. 0,1785 lieferten 0,545 Kohlensäure = 83,27 Ko lenstoff und 0,186 Wasser = 11,59 Wasserstoff.

Ein grosser Theil des Oels nimmt hierbei Sauerst‹ auf und verwandelt sich in eine Harzsäure, welche dur‹ Schwefelsäure vom Kali getrennt, sich leicht in Alkoh löste und durch Wasser wieder daraus gefällt werd‹ konnte.

Das mittelst Kalilauge von der Säure befreite und n wenig Wasser geschüttelte Oel (A) über Chlorcalcium einem Strom von Wasserstoffgas der fractionirten Des lation unterworfen, fing bei 115° an zu sieden, der Sie punkt stieg aber schnell bis 145° und erhielt sich län‹ Zeit zwischen 158° bis 160°. Als das Thermometer 165° gestiegen war, wurde die Vorlage gewechselt das erste Destillat (C) bei Seite gestellt. Der grö‹ Theil des Oels (D) ging bei einer Siedetemperatu‹ 236° bis 250° über, wobei sich der Siedepunkt lä Zeit bei 240°—242° stationär erhielt. In der Retorte eine harzähnliche, amorphe, dem Terpentin ähnli‹ chende Masse zurück.

Der erste Theil des Destillats (C) besass einer nehmen Geruch, einen schwach bittern, brennen‹ schmack, war schwach gelblich gefärbt und hatte d Gew. 0,884 bei 20° C. Seine Menge betrug un‹ des angewandten Oels.

Die Analyse führte zu folgenden Zahlen:

VIII. 0,2016 gaben 0,631 Kohlensäure = 85,3‹ stoff und 0,199 Wasser = 10,97 Wasserstoff.

Das mit etwas festem Kalihydrat zur Entfernung des gefärbten Oels rectificirte Oel hatte dieselbe Zusammensetzung wie das direct durch Einwirkung von Kalihydrat gewonnene (E).

IX. 0,2925 gaben 0,897 Kohlensäure = 83,49 p.C Kohlenstoff und 0,3005 Wasser = 11,42 p.C. Wasserstoff.

Der zweite Theil des Destillats (D) mit dem Siedepunkt 240°—242° besass eine blaugrüne Färbung, einen mehr unangenehmen Geruch und einen brennenden, widerlich bittern Geschmack. Um die färbende Substanz zurückzuhalten, wurde es mit etwas festem Kalihydrat rectificirt. Das so erhaltene, immer noch etwas grünlich gefärbte Oel hatte das spec. Gew. 0,874 bei 20° C.

X. 0,2254 lieferten 0,659 Kohlensäure = 79,85 p.C. Kohlenstoff und 0,2235 Wasser = 11,02 p.C. Wasserstoff.

XI. 0,2575 lieferten 0,756 Kohlensäure = 80,07 p.C. Kohlenstoff und 0,256 Wasser = 11,05 p.C. Wasserstoff.

Wird dieses Oel mit überschüssigem Kalihydrat versetzt und das Destillat zweimal zurückgegossen, so wird der grösste Theil des sauerstoffhaltigen Bestandtheils oxydirt und zurückgehalten. Die Zusammensetzung des so erhaltenen farblosen Oels nähert sich der eines dem Terpentinöl isomeren Kohlenwasserstoffs.

XII. 0,1581 gaben 0,502 Kohlensäure und 0,159 Wasser.

	Berechnet.	Gefunden.
C_{20}	88,24	86,59
H_{16}	11,76	11,17

Dieselbe Zusammensetzung wie der erste Theil des ätherischen Oels von *Ledum palustre* hat auch das fertig gebildete Oel anderer Arten der Ericineenfamilie, wie aus den Untersuchungen von Rochleder, Kawalier, Schwarz und Willigk hervorgeht.

Die erhaltenen Zahlen führten zu der Formel

$$C_{80}H_{64}O_2 = 3C_{20}H_{16} + C_{20}H_{16}O_2.$$

	Ledum palustre.			Rhododendron ferrugineum.	
	Berechnet.		Willigk.	Schwarz.	
		VIII.		I.	II.
Kohlenstoff	85,71	85,36	82,35	84,19	85,85
Wasserstoff	11,43	10,97	10,89	11,42	11,73
Sauerstoff	2,86	3,67	6,76	4,59	2,42

Das durch Einwirkung von festem Kali erhaltene C hat die Zusammensetzung

$$C_{40}H_{32}O_2 = C_{20}H_{16} + C_{20}H_{16}O_2.$$

	Gefunden.			Berechnet.
	VI.	VII.	IX.	
Kohlenstoff	83,72	83,27	83,49	83,33
Wasserstoff	11,53	11,59	11,42	11,11
Sauerstoff	5,28	5,14	5,09	5,56

Der zweite Theil des ätherischen Oels von *Ledum p lustre*, dessen Siedepunkt bei 240°—242° stationär zu se scheint, hat dieselbe Zusammensetzung wie das Ericinol

$$C_{20}H_{16}O_2.$$

	Berechnet.	Gefunden.		Willigk*)
		X.	XI.	
Kohlenstoff	78,96	79,85	80,07	79,08
Wasserstoff	10,52	11,02	11,05	10,33
Sauerstoff	10,52	9,13	8,98	10,69

Nach Rochleder**) stammt dieses Oel aus eine der Familie der Ericineen eigenthümlichen, indifferent Stoff, dem Ericolin, welches mit Salzsäure oder Schwef säure in wässriger Lösung erwärmt, ausser den Zers zungsproducten des Traubenzuckers eben dieses Ericin giebt. *Ledum palustre* enthält von allen Arten der Ericinee familie die grösste Menge ätherischen Oels.

Auch das Pinipikrin spaltet sich nach Kawalier*

---

*) Dieses Oel war dadurch erhalten worden, dass aus dem I coct der Blätter von *Ledum palustre* zuerst die Gerbsäure durch t sisch essigsaures Bleioxyd ausgefällt und die Flüssigkeit mit etw Schwefelsäure der Destillation unterworfen wurde.

**) A. a. O.

***) Ann. d. Chem. und Pharm. Bd. LXXXVIII, p. 364.

durch Behandlung mit verdünnten Säuren in Zucker und Ericinol etwa nach folgender Gleichung:

$$C_{44}H_{36}O_{22} + 4HO = 2C_{12}H_{12}O_{12} + C_{20}H_{16}O_2$$

Pinipikrin. Zucker. Ericinol.

Das ätherische Oel von *Ledum palustre* enthält also:

1) geringe Mengen flüchtiger Fettsäuren, Essigsäure, Buttersäure und namentlich Valeriansäure, welche den Geruch der Pflanze mit bedingen;

2) eine ölige, durchdringend riechende Säure von der wahrscheinlichen Zusammensetzung $C_{16}H_{10}O_8$ in geringer Menge;

3) einen Kohlenwasserstoff von der Zusammensetzung des Terpentinöls, welcher bei ungefähr 160° siedet;

4) ein sauerstoffhaltiges Oel von der Zusammensetzung $C_{20}H_{16}O_2$, des Ericinol, dessen Siedepunkt bei 240°—242° stationär zu sein scheint und aus dem ebenfalls ein Kohlenwasserstoff gewonnen werden kann.

XXII.

Constitution des Cajeputöls.

Das seit Blanchet und Sells Analyse nicht wieder untersuchte Oel der Blätter von *Melaleuca Leucadendron* hat Max. Schmidt einer genauern Untersuchung unterworfen. (*Transact. of the Royal Soc. of Edinburgh. XXII, P. II, p.* 369.)

Das rohe Cajeputöl kommt an den europäischen Markt als eine hellgrüne Flüssigkeit und verdankt diese Farbe theilweise einer Verunreinigung durch ein Kupferoxydsalz, theilweise der Lösung eines eigenthümlichen Harzes. Denn wenn das Oel destillirt wird, so sind zwar die ersten Antheile des Destillats farblos, aber die letzteren grün, und wenn man in das rohe Oel Schwefelwasserstoff leitet, so

ist das Filtrat von Schwefelkupfer noch grün. Es scheint, als ob der Zusatz eines Kupfersalzes desshalb geschieht, damit das Oel stets grün bleibe, was ohne diess nach längerer Zeit nicht der Fall ist, von den Käufern aber verlangt wird.

Das spec. Gew. des rohen Oels ist = 0,926 bei + 10° C. Es erstarrt nicht bei — 25° C. Sein Geschmack ist stechend gewürzhaft, sein Geruch nur im verdünnten Zustand angenehm, sonst widerwärtig. Es löst sich in allen Verhältnissen in Alkohol und Aether. Bei 120° wird es trübe und gelblich braun, zwischen 175° und 178° destilliren nahezu $\frac{2}{3}$ des Oels in Gestalt einer klaren farblosen Flüssigkeit über; zwischen 178° und 250° geht der allmählich dunkler sich färbende Rest über und der Antheil zwischen 240° und 250° ist dunkelgrün und undurchsichtig. In der Retorte hinterbleibt etwas Kohle und Kupfer. Ob die jenseits 178° übergegangenen Antheile wirkliche Gemengtheile des Oels oder nur durch Destillation entstandene Veränderungsproducte desselben seien, müssen spätere Untersuchungen lehren. Die meisten der nachfolgenden Versuche sind mit dem Destilat zwischen 175° und 178° angestellt.

Obschon der constante Siedepunkt für die homogene Beschaffenheit des Products sprach, so wurde doch die Abwesenheit etwaiger Aldehydbeimischung durch die Behandlung mit zweifach schwefligsaurem Natron constatirt und dann die Analyse vorgenommen, nachdem viermalige Rectification und Trocknen über Chlorcalcium vorausgegangen war. Die Resultate der Analyse waren übereinstimmend mit denen Blanchet's und Sell's, in 100 Th.

			Berechnet.
C	77,83	77,86	77,92
H	11,92	11,91	11,68
O	—	—	10,40

entsprechend der Formel $C_{20}H_{18}O_2 = C_{20}H_{16} + 2\dot{H}$ = *Cajeputenbihydrat*. Damit stimmt überein die Dampfdichte 5,48 (berechnet 5,30 zu 4 Vol.)

Das Cajeputenbihydrat hat bei + 17° ein spec. Gew. = 0,903, siedet bei 175° und löst sich in jedem Verhältniss in Terpentinöl, Alkohol und Aether. Lange Zeit feuchter Luft ausgesetzt wird es sauer. Mit wässriger Kalilauge, schmelzendem Kalihydrat und erhitztem Natrium bilden sich Salze, deren Säure als harzartiger Stoff abgeschieden werden kann, in letzterm Fall von sehr angenehmem Geruch.

Leitet man die Dämpfe des Oels über rothglühenden Natronkalk, so verdichtet sich ein hellgelbes eigenthümlich riechendes Oel, während der Natronkalk sich geschwärzt hat und mit Salzsäure stark aufbraust. Diess Oel besteht in 100 Th. aus

C	79,76	80,03
H	12,20	12,07
O	—	—

was am besten mit der Formel $C_{26}H_{24}O_{20}$ übereinstimmt, welche in 100 Th. verlangt

79,59
12,44
7,97

Mit übermangansaurem oder zweifach chromsaurem Kali und Schwefelsäure verdickt sich das Oel zu einer harzigen Flüssigkeit. Rauchende Salpetersäure wirkt stark ein und verwandelt das Oel zum grossen Theil in Oxalsäure, dasselbe thut kochende gewöhnliche Salpetersäure, während letztere bei gewöhnlicher Temperatur das Oel in eine dicke rothe Flüssigkeit umwandelt.

Rauchende Schwefelsäure verändert es zu einer dicken braunen Flüssigkeit von über 360° C. Siedepunkt. Englische Schwefelsäure bildet in der Kälte eine Sulfo-Verbindung, in der Wärme aber zerstört sie das Oel. Verdünnte Schwefelsäure hat eine merkwürdige Einwirkung, sie verursacht die Bildung einer krystallisirten Substanz, die aus $C_{20}H_{16} + 6\dot{H}$ besteht.

Wasserfreie Phosphorsäure entzieht in der Wärme dem Oel seine 2 Aeq. Wasser, Chlorzink nicht alles Wasser.

Käufliche Salzsäure verwandelt das rohe Oel nach einigen Wochen in Krystalle, Chlorwasserstoff bildet damit zweierlei krystallinische Verbindungen.

Chlor, Brom und Jod wirken ebenfalls kräftig ein, wie später weiter angeführt werden wird.

Cajeputenmonohydrat. Wenn das in einem offenen Gefäss kochende rohe Oel tropfenweis mit englischer Schwefelsäure versetzt wird, bis ein eigenthümlicher prasselnder Ton vernommen wird, und von da an vorsichtig unter Verminderung der Flamme mit der Säure so lange vermischt wird, bis die ganze Masse sich dunkel zu färben beginnt, so scheidet sich obenauf ein Oel ab, welches nach gehörigem Waschen bei der Destillation unter andern ein Product von 170°—175° C. Siedepunkt giebt. Dieses besteht aus $C_{20}H_{16}+\dot{H}$, in 100 Th.

				Berechnet.
C	82,73	82,79	82,62	82,75
H	11,85	11,59	11,87	11,72
O	—	—	—	5,53

Seine Dampfdichte ist im Mittel aus drei Versuchen 5,24 (berechnet 5,02) auf 4 Vol., eine auffallende Erscheinung, dass eine Verbindung mit nur 1 At. Sauerstoff sich zu 4 Vol. Dampf verdichtet.

Cajeputen. Isocajeputen. Paracajeputen. Wenn das rectificirte Cajeputöl über wasserfreie Phosphorsäure cohobirt wird, so erhält man ein Destillat, welches bei wiederholten Rectificationen in drei verschiedene Antheile mit deutlich unterschiedenen Siedepunkten zerfällt.

Der erste Antheil ist das *Cajeputen;* dieses geht zwischen 160° und 165° C. über, ist völlig farblos, von angenehmen Geruch wie Hyazinthen, unlöslich in Alkohol, löslich in Aether und Terpentinöl. Spec. Gew. = 0,850 bei 15° C. Dampfdichte 4,717 (berechnet 4,65). Zusammensetzung $C_{20}H_{16}$, in 100 Th.

C	88,29	88,34	88,24
H	11,91	11,78	11,76

Mit Chlorwasserstoffgas färbt sich das Cajeputen schön violett, giebt aber selbst bei — 10° C. keine krystallisirte

Verbindung. Mit Schwefel-Salpetersäure liefert es ein gelbes brüchiges Harz, mit Brom ein dunkles klebriges Oel, mit Jod eine schwarze Flüssigkeit. Es ist an der Luft unveränderlich.

Der zweite Antheil, das *Isocajeputen*, geht zwischen 176° und 178° über. In Alkohol unlöslich, mischt es sich mit Aether und Terpentinöl in allen Verhältnissen. Es hat 0,857 spec. Gew. bei + 16° C. und riecht weniger angenehm als das vorige. An der Luft färbt es sich bald gelb und riecht dann mehr stechend gewürzhaft. Die Dampfdichte ist 4,66 (berechnet 4,65.)

Gegen Salpeter-Schwefelsäure, Chlorwasserstoff, Brom und Jod verhält es sich wie das Cajeputen. Verdünnte Säuren, die gegen Cajeputen wirkungslos sind, verwandeln das Isocajeputen in dunkle klebrige Flüssigkeiten.

Der dritte Antheil der drei Kohlenwasserstoffe des *Paracajeputen*, destillirt zwischen 310° und 316° C., ist klebrig und citronengelb, blau fluorescirend, unlöslich in Weingeist und Terpentinöl, löslich in Aether und verharzt schnell an der Luft mit rother Farbe. Dampfdichte 7,96, woraus sich eine Verdoppelung der Formel = $C_{40}H_{32}$ ergeben würde Für diese ist die berechnete Dampfdichte 9,30 und die grosse Differenz zwischen Versuch und Theorie lässt sich wohl aus dem hohen Siedepunkt erklären.

Gegen Chlorwasserstoff verhält sich dieses Oel wie die vorigen, durch Schwefel-Salpetersäure wird es nicht so heftig angegriffen.

Sechsfach gewässertes Cajeputen bildet sich durch Berührung verdünnter Schwefelsäure mit dem rohen Cajeputöl. Nach etwa 10 Tagen beginnt die Krystallisation an den Wänden des Gefässes. Die Krystalle schmelzen bei 120° C. und erstarren bei 85° C., sie lösen sich spärlich in kaltem, leicht in siedendem Weingeist. Mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt bestehen sie aus $C_{20}H_{16} + 6\dot{H}$. Bisweilen erhält man sie auch in einem Destillat des rohen Oels, welches bei 210°—230° C. übergeht und lange Zeit an feuchter Luft steht.

Zweifach Chlorwasserstoff-Cajeputen.

Leitet man in kalt gehaltenes rectificirtes Cajeputöl Chlorwasserstoff, so erstarrt die violett gewordene Flüssigkeit bald zu Krystallen, welche aber so deliquescent sind dass sie auf keine Weise analysirt werden können. Wirft man sie sogleich in Wasser oder Alkohol, so bilden sich zwar nach einigen Tagen schöne Prismen, aber diese sind chlorfrei. Behandelt man dagegen das mit ¼ Vol. Weingeist oder starker wässriger Salzsäure gemischte Oel mit Chlorwasserstoff, dann erhält man eine beständige krystallisirte Verbindung. die aus $C_{20}H_{16}+2HCl$ besteht, in 100 Th.

C	57,61	57,54	—	57,41
H	8,93	8,95	—	8,61
Cl	—	—	34,49	33,38

Diese Krystalle schmelzen bei 55° C., erstarren bei 30°, lösen sich schwer in kaltem, leicht in kochendem Weingeist und Aether, sind geruch- und geschmacklos und zersetzen sich bei der Destillation in mehre Verbindungen, unter denen das

Chlorwasserstoff-Cajeputen beständig ist. Dieses destillirt bei 160° und besteht aus $C_{20}H_{16}+HCl$. Man erhält es auch aus der vorigen Verbindung durch Erhitzen derselben mit wässriger oder weingeistiger Kalilösung.

Cajeputenbichlorid $C_{20}H_{16}Cl_2$ entsteht, wenn rectificirtes Cajeputöl mit etwas sehr verdünnter Salpetersäure vermischt und dann mit Chlorwasserstoffgas behandelt wird, bis das anfangs aufschwimmende Oel untergesunken ist. Einmal erhielt der Verf. in niedriger Temperatur Krystalle der Verbindung, gewöhnlich ist diese aber eine klare braune Flüssigkeit, die man mit starker Kalilauge destilliren kann. Für sich destillirt, zersetzt sie sich. Sie riecht sehr angenehm und kann lange Zeit unzersetzt aufbewahrt werden. Mit salpetersaurem Silberoxyd zerlegt sie sich in der Kochhitze unter Detonation.

Vierfach Brom-Cajeputen $C_{20}H_{16}Br_4$ scheidet sich in weissen fettglänzenden Krystallen aus der alkalischen Lösung der körnigen Substanz aus, die durch Behandlun

des rectificirten Cajeputöls mit Brom entsteht. Zuerst bildet sich ein dunkles klebriges Oel, aus dem sich nach einigen Wochen die körnige Substanz absetzt und bei der Behandlung des Ganzen mit Alkohol bleibt ein schweres Oel ungelöst, während die körnige Substanz in Lösung geht. Die fettglänzenden Krystalle lösen sich in Aether und kochendem Weingeist, schmelzen bei 60° C. und geben bei der Destillation wieder ein krystallinisches Product. Durch siedende Kalilauge scheinen sie nicht verändert zu werden.

Eine andere nicht näher untersuchte Bromverbindung erhielt der Verf. durch Einwirkung einer Lösung des Oels nebst Brom in Schwefelkohlenstoff auf eine Lösung von Phosphor in demselben Lösungsmittel.

Jodwasserstoff - Cajeputenhydrat, $C_{20}H_{16}, HI + \dot{H}$. Diese Verbindung entsteht durch lebhaftes Einrühren von Jod in das Cajeputöl und scheidet sich bei der Abkühlung der (von selbst bis 40° sich erwärmenden) Masse durch kaltes Wasser in schwarzen Krystallen aus. Diese presst man ab, löst sie in Alkohol oder Aether und erhält daraus gelbgrüne metallisch glänzende Prismen. Sie lösen sich nicht in Wasser, aber sehr leicht in Alkohol und Aether, zerfliessen allmählich, schmelzen bei 80° nnd zersetzen sich leicht in höherer Temperatur.

Jodwasserstoff - Cajeputen, $C_{20}H_{16}, HI$ bildet sich beim Vermischen der Lösungen von Phosphor und von Cajeputöl nebst Jod in Schwefelkohlenstoff. Die heftige von Gasentwicklung und Abscheidung rothen Phosphors begleitete Einwirkung liefert eine röthliche Flüssigkeit, aus welcher nach mehreren Tagen schwarze metallisch glänzende Krystalle der Verbindung sich absetzen. Dieselben sind beständiger als die vorige, lösen sich in Alkohol und Aether und zersetzen sich in kochender Kalilauge nicht.

XXIII.
Ueber das Daphnin.

Die von Vauquelin in der Rinde von *Daphne alpina* zuerst gefundene und später von Gmelin und Baer in *Daphne Mezereum* nachgewiesene krystallisirbare Substanz, das Daphnin, hat C. Zwenger von Neuem untersucht (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXV, 1) und hat dabei das Resultat erlangt, dass das Daphnin zur Classe der sogenannten Glykoside gehöre.

Das beste Verfahren zur Darstellung des Daphnins ist folgendes: man macerirt die in der Blüthezeit gesammelte Rinde des Seidelbasts mit wässrigem Weingeist und beseitigt diesen durch Abgiessen und Abpressen. Den Rückstand digerirt man im Wasserbade mit starkem Alkohol und die dunkelgrüne Lösung unterwirft man de Destillation bis aller Alkohol verjagt ist. Die rückständig Masse wird mit kaltem Wasser ausgezogen und de Auszug zuerst mit neutralem und hierauf das Filtr kochend mit basisch essigsaurem Bleioxyd gefällt. Hierb muss längere Zeit gekocht werden, damit alles Daphr in die Verbindung mit Bleioxyd übergehe. Der ge Niederschlag wird nach dem Auswaschen unter heiss Wasser mit Schwefelwasserstoff behandelt, das Filtrat gedampft und hingestellt. Nach einigen Tagen beg die Krystallisation und in kurzer Zeit ist oft die g Masse breiartig erstarrt. Sollte die Mutterlauge zu kl sein, so setzt man von Zeit zu Zeit ein wenig Alk hinzu und lässt diesen langsam verdunsten. Zuletzt die ganze Masse mit kaltem verdünnten Weingeist gossen, der die fremden Stoffe entfernt, und die rüc digen Krystalle werden aus Wasser umkrystallisirt.

Vortheilhaft kann zur Gewinnung des Daphni Rückstand dienen, welcher bei der Bereitung des *Mezerei aether.* hinterbleibt. Dieser enthält fast Daphnin.

Das reine Daphnin krystallisirt sehr leicht in grossen farblosen durchsichtigen Prismen, wenn es sich langsam ausscheidet, sonst in feinen seideglänzenden Nadeln. Es löst sich wenig in kaltem Wasser und Weingeist, leicht in warmem Wasser und sehr leicht in kochendem Weingeist, in Aether gar nicht. Die heissgesättigte wässrige Lösung reagirt sauer und schmeckt anfangs bitter, dann adstringirend. Die Krystalle verlieren schon unter 100° Wasser und werden undurchsichtig, sie schmelzen bei etwa 200°, zersetzen sich aber leicht dabei und es tritt der Geruch nach Cumarin auf, stärker erhitzt verbrennen sie unter Kohleausscheidung und mit dem Geruch nach verbranntem Zucker, in geschlossener Röhre destillirt entsteht ein krystallinisches Sublimat von Daphnetin (s. unten). Aetzende und kohlensaure Alkalien lösen das Daphnin leicht mit gelber Farbe, aber die Lösung färbt sich bald an der Luft braunroth, beim Kochen sogleich. Bleioxydhydrat entzieht einer kochenden Lösung alles Daphnin. Salpetersaures Silberoxyd fällt Daphninlösung nicht, im Kochen tritt nur schwache, bei Zusatz von Ammoniak aber schnelle und starke Reduction ein. Charakteristisch ist die bläuliche Färbung, welche neutrales Eisenchlorid in concentrirter Daphninlösung verursacht, sie verschwindet im Kochen und die gelbe Flüssigkeit scheidet dann erkaltend einen dunkelgelben Niederschlag ab. Alkalische Kupferoxydlösung wird kochend langsam reducirt. — Essigsäure löst heiss leicht das Daphnin, ohne sich mit ihm zu verbinden. — Salpetersäure färbt es roth, löst es schnell und verwandelt es im Kochen in Oxalsäure.

Die Zusammensetzung des Daphnins ist $C_{62}H_{34}O_{38} + 8\dot{H}$, in 100 Th.:

				Berechnet.
C	47,21	47,23	47,07	47,57
H	5,66	5,47	5,58	5,37
O	—	—	—	47,06

Bei 100° C. verliert es alle 8 Atome Wasser = 9,20 p.C.

Daphnetin. Sowohl durch trockne Destillation als auch durch Behandlung mit kochenden verdünnten Säuren

(ausgenommen die Salpetersäure) verwandelt sich das Daphnin in Zucker und Daphnetin. Das Emulsin bewirkt ebenfalls diese Spaltung und in beschränktem Maasse auch Hefe. Am zweckmässigsten bedient man sich der verdünnten Säuren und kocht, bis die Flüssigkeit gelb geworden. Bei Zusatz von Wasser scheidet sich alsdann das Daphnetin in feinen gelblichen oder bräunlichen Nadeln aus, deren Reinigung leicht durch einmalige oder mehrmalige Bindung an Bleioxyd und Zersetzung der Verbindung durch Schwefelwasserstoff und schliessliches Umkrystallisiren aus Wasser gelingt. Nur muss stets durch eisenfreies Papier filtrirt werden. — Eben so leicht und bequemer gewinnt man das Daphnetin direct aus dem Rückstand vom *Extract. Mezerei aether.* durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure, Eindampfen und völliges Verjagen der Säure, Auskochen mit Wasser und weitere Reinigung nach der vorher angeführten Weise. Auch die trockne Destillation des in Rede stehenden Extractrückstandes liefert Daphnetin, aber viel spärlicher und schwieriger zu reinigen.

Die Krystalle des Daphnetins sind farblose, stark lichtbrechende Prismen, die schwach sauer reagiren und ein wenig adstringirend schmecken, sich leicht in kochendem Wasser mit gelblicher Farbe lösen, noch leichter in siedendem Alkohol, aber in Aether nur sehr wenig. Sie verlieren erhitzt kein Wasser und verbreiten einen starken Geruch nach Cumarin, schmelzen jenseits 250° C. zu einer gelblichen Flüssigkeit und sublimiren in einem Luftstrom leicht und vollständig. Salpetersäure färbt sie roth, concentrirte Schwefelsäure löst sie bei schwachem Erwärmen mit gelber Farbe unzersetzt, bei höherer Temperatur unter Zersetzung. Salzsäure verändert das schnell sich lösende Daphnetin auch in langem Kochen nicht. Alkalien und kohlensaure Alkalien lösen es mit rothgelber Farbe, alkalische Erden erzeugen gelbe Niederschläge. Salpetersaures Silberoxyd wird schnell reducirt, eben so alkalische Kupferoxydlösung. Neutrale Eisenoxydsalze färben Daphnetinlösung intensiv grün, wenn sie nicht im Ueberschuss zu-

gesetzt werden. Neutrales und basisch essigsaures Bleioxyd veranlassen gelbe Niederschläge.

Die Zusammensetzung des Daphnetins ist $C_{38}H_{14}O_{18}$, in 100 Th.:

				Berechnet.
C	58,95	59,23	59,34	59,06
H	3,74	3,72	3,97	3,62
O	—	—	—	37,32

Die Bleiverbindung besteht aus $C_{38}H_{10}Pb_4O_{18}$, bei 100° getrocknet. Man erhält sie durch Zusatz einer Bleizuckerlösung zu warmer wässriger Daphnetinlösung. Der gelatinöse hellgelbe Niederschlag löst sich fast gar nicht in Wasser, erleidet aber durch langes Auswaschen mit kochendem Wasser eine allmähliche Zersetzung.

Die Spaltung des Daphnins in Zucker und Daphnetin geht so vor sich:

$$C_{62}H_{34}O_{38} + 4\dot{H} = C_{38}H_{14}O_{18} + 2 . C_{12}H_{12}O_{12}.$$

Der Zucker konnte nicht krystallisirt erhalten werden.

Umbelliferon. Bei der Destillation des oben erwähnten Rückstandes vom *Extract. Mez. aether.* bildet sich neben Daphnetin und anderen Substanzen noch ein krystallisirbarer Stoff, den früher Dr. Sommer aus den meisten Harzen der Umbelliferen dargestellt und desshalb Umbelliferon genannt hat. Dieser Körper wird durch essigsaures Bleioxyd nicht gefällt und kann aus dieser Lösung in kleinen Nadeln gewonnen werden. Durch Umkrystallisiren aus warmem Wasser erhält man ihn in farblosen langen Prismen oder als Brei seidenglänzender Nadeln. Die wässrige Lösung zeigt im reflectirten Licht dieselbe schön blaue Farbe wie das Aesculin, welche durch Alkalien erhöht, durch Säuren aufgehoben wird.

Das Umbelliferon ist ohne Geschmack und von neutraler Reaction, besitzt erwärmt den Geruch nach Cumarin und in Dampfform den nach Zimmtöl. Es schmilzt bei 240° C. zu einer gelblichen Flüssigkeit, sublimirt aber theilweis schon vorher, es ist ohne Rückstand flüchtig. Alle Säuren ausser Salpetersäure lösen es unzersetzt, letz-

tere verwandelt es in Oxalsäure. Erwärmte Lösungen von Silbernitrat und Goldchlorid werden schnell reducirt, alkalische Kupferoxydlösung nicht. Es verbindet sich nur mit Bleioxyd zu einem weissen durch Auswaschen zersetzlichen Salz.

Die von Dr. Sommer ausgeführten Analysen geben die Formel $C_{12}H_4O_4$ für das Umbelliferon, nämlich:

	aus *Rad. Sumbuli.*	aus *Galban.*	aus *Asa foet.*	aus *Sagapen.*	Berechnet.
C	66,67	66,54	66,46	66,58	66,67
H	3,91	3,85	3,83	3,78	3,70
O	—	—	—	—	29,63

Es ist sonach mit dem Chinon isomer oder polymer.

Aus folgenden Umbelliferenharzen, die entweder als Handelsproducte angewendet oder mit Alkohol aus den Wurzeln ausgezogen wurden, ist das Umbelliferon von Dr. Sommer gewonnen: *Rad. Sumbuli*, *Gummi Galbanum*, *Gummi asa foet.*, *Gum. Sagapenum*, *Gum. opoponax*, *Rad. Levistici*, *Rad. angelicae*, *Rad. meu*, *Rad. imperator.* Nur das *Gummi Ammon.* lieferte aus den Umbelliferen kein Umbelliferon.

Direct liess sich aus keinem der genannten Harze das Umbelliferon darstellen, man konnte es nur durch Destillation oder Einwirkung starker Säuren gewinnen, und es scheint daher in gepaarter Verbindung mit harzigen Säuren vorhanden zu sein.

XXIV.

Ueber die Basicität der Salicylsäure. Salylsäure. Kresotinsäure. Thymotinsäure.

Die Abweichungen, welche die Salicylsäure, wenn sie als zweibasige Säure betrachtet wird, von mehreren typischen Eigenschaften der anderen unzweifelhaft zweibasigen Säuren darbietet, haben H. Kolbe und E. Lautemann

(Ann. d. Chem. u. Pharm. CXV, 157) zu neuen Untersuchungen über jene Säure, insonderheit über deren Basicität veranlasst. Bei dieser Gelegenheit fanden die Verf. eine neue mit der Benzoësäure isomere Säure, die sie *Salylsäure* nennen, und zwei Homologa der Salicylsäure, nämlich die *Kresotin-* und *Thymotinsäure.*

Die Annahme Piria's für die Bibasicität der Salicylsäure stützt sich nur auf die Zusammensetzung des Barytsalzes $\dot{Ba}_2C_{14}H_4O_4 + 4\dot{H}$. Da dieses alkalisch reagirt und durch Kohlensäure leicht zersetzt wird, so kann man es wohl als ein im engern Sinne basisches ansehen $\dot{Ba}C_{14}H_5O_5 + \dot{Ba}\dot{H} + 2\dot{H}$, und der Umstand, dass es bei 140° C. oder im Exsiccator über Aetzkalk schon bei 100° 4 Atome Wasser verliert, lässt sich dann so ausdeuten, dass die Salicylsäure, wie unter ähnlichen Umständen die Citronensäure, 2 Atome Wasser aus ihrer Constitution verliert. Dann müsste eine neue Säure, $\dot{H}C_{14}H_3O_3$, aus ihr entstehen, für deren Existenz Gerhardt's Salicylid ($C_{14}H_4O_4$) spricht; diese Säure aber aus dem entwässerten Barytsalz abzuscheiden, ist dem Verf. nicht gelungen.

Trotzdem betrachten die Verf. die Salicylsäure als eine einbasige Säure, hauptsächlich gestützt auf theoretische Ansichten. Die Salicylsäure steht zum Salicylwasserstoff und dem Saligenin in derselben Beziehung wie die Benzoësäure zum Bittermandelöl und dem Benzoëalkohol d. h. wie eine Säure zu dem zu ihr gehörenden Aldehyd und Alkohol. Es sei aber nur die Eigenschaft einbasiger Säuren, zugehörige Aldehyde und Alkohole zu besitzen und die Ansichten Anderer, auch für zweibasige Säuren Alkohole etc. aufzustellen, müssten als unwissenschaftliche Spielereien betrachtet werden.

Ferner giebt die Salicylsäure mit Fünffach-Chlorphosphor nicht ein Bichlorid, wie andere zweibasige Säuren, sondern eine Verbindung, die zwar 2 Aeq. Chlor, eins davon aber viel inniger gebunden enthält. Denn die Zersetzung desselben mit Kalilauge liefert nicht wieder Salicylsäure, sondern neben Chlorkalium das Kalisalz einer gechlorten Säure, die bis jetzt für Chlorbenzoësäure ge-

halten worden, aber mit dieser nur isomer ist. Von ihr wird weiter unten die Rede sein.

Die durch die Zerlegung der Salicylsäure in Phenyloxydhydrat und Kohlensäure oder durch deren Bildung aus diesen beiden Bestandtheilen so sehr unterstützte Anschauung über die rationelle Constitution der Säure als einer Phenylkohlensäure, $\left.\begin{matrix}C_{12}H_5O\\HO\end{matrix}\right\}C_2O_4$, haben die Verf. als unhaltbar aufgegeben. Sie sind jetzt der Ansicht, dass die Salicylsäure ähnlich wie die Milchsäure constituirt und Oxyphenylkohlensäure oder Oxysalylsäure zu nennen sei:

$$\dot{H}.C_{12}\left\{\begin{matrix}H_4\\HO_2\end{matrix}\right\}(C_2O_2)O.$$

Darnach hat sie gleiche rationelle Zusammensetzung mit der Oxybenzoësäure und der Unterschied zwischen beiden kann nur in den verschiedenen Eigenschaften desselben Radicals $C_{12}H_5$ liegen, je nachdem es in der einen oder andern Säure sich findet. Bei dieser Voraussetzung liess sich auch erwarten, dass die mit diesen beiden Säuren in nächster Beziehung stehenden isomeren Glieder der beiden Gruppen Verschiedenheiten zeigen müssten, wie es sich in der That schon bei der von Limpricht und Uslar aus der Salicylsäure dargestellten Säure $\dot{H}C_{14}H_4ClO_3$ documentirt hat. Diese Säure hat mit der aus dem Sulfobenzoylchlorid gewonnenen Chlorbenzoësäure gleiche Zusammensetzung, ist aber nicht identisch damit. So liess sich auch erwarten, dass selbst die primitiven Säuren, von denen jene Abkömmlinge stammen, isomer und gleich constituirt, aber von verschiedenen Eigenschaften seien. Alles diess hat sich bestätigt und man muss hier mit derselben rationellen Formel zwei verschiedene Verbindungen bezeichnen; um diesen Unterschied zu markiren, schlagen die Verf. vor, Buchstaben vor die Formel zu setzen und die von der Benzoësäure abstammenden Körper mit b, die von der isomeren Salylsäure derivirenden mit p zu bezeichnen, also:

Benzoësäure.	Salylsäure.
$\dot{H}.bC_{14}H_5O_3$.	$\dot{H}.p.C_{14}H_5O_3$.
Chlorbenzoësäure.	Chlorsalylsäure.
$\dot{H}.bC_{14}(H_4Cl)O_3$.	$\dot{H}.p.C_{14}(H_4Cl)O_3$.
Oxybenzoësäure.	Salicylsäure.
$\dot{H}.bC_{14}H_5O_5$.	$\dot{H}.p.C_{14}H_5O_5$.

Die eigentlichen Radicale sind in der ersten $(C_{12}H_5)$, in der zweiten $C_{12}\left\{\begin{matrix}H_4\\Cl\end{matrix}\right\}$, in der dritten $C_{12}\left\{\begin{matrix}H_4\\HO_2\end{matrix}\right\}$.

Ein weiteres Beispiel für Isomerie und gleiche rationelle Constitution bei Verschiedenheit der Eigenschaften bieten die Derivate des Tolylradicals und des Kresylradicals, $C_{14}H_7$, dar.

Wenn man nun, um einen Unterschied in der Bezeichnung der Radicale zu machen, etwa das in der Salylsäure und deren Derivaten auftretende $C_{12}H_5$ Phenyl und das in der Benzoësäure vorhandene $C_{12}H_5$ Benzyl nennen möchte, so würden sich für die bisher üblichen Namen die wissenschaftlichen ergeben, wie Benzylkohlensäure, Phenylkohlensäure, Chlorbenzylkohlensäure u. s. w. Unter den Eigenschaften der organischen Radicale ist eine der prägnantesten, dass sie ihren Wasserstoff durch andere Stoffe, wie Chlor, Brom etc. vertreten lassen können, warum nicht auch durch Metalle? Nimmt man an, dass das Oxyphenylradical in der Salicylsäure eine solche Substitution erleidet, so kann man Piria's zweibasige Salze nach den Verf. so formuliren:

$$\dot{B}a_2C_{14}H_4O_4 = \dot{B}a.C_{12}\left\{\begin{matrix}H_3\\HO_2\\Ba\end{matrix}\right\}(C_2O_2)O' \text{ d. i. salicylsaurer baryumoxyphenyls. Baryt.}$$

$$\dot{C}u_2C_{14}H_4O_4 = \dot{C}u.C_{12}\left\{\begin{matrix}H_3\\HO_2\\Cu\end{matrix}\right\}(C_2O_2)O \text{ d. i. salicylsaures kupferoxyphenyls. Kupferoxyd.}$$

$$(\dot{K}\dot{C}u)C_{14}H_4O_4 = \dot{K}.C_{12}\left\{\begin{matrix}H_3\\HO_2\\Cu\end{matrix}\right\}(C_2O_2)O \text{ d. i. kupfersalicylsaures Kali.}$$

Daran würden sich schliessen die methylsalicylsauren Verbindungen des Kali- und Methyloxyds, obwohl es nicht

gelingt, aus dem gaultheriasauren Kali eine Me salicylsäure abzuscheiden, sondern nur salicylsaures Me oxyd. Eben so wenig gelingt es, aus den oben supp ten metallsalicylsauren Verbindungen eine Metallsal säure abzuscheiden. Die Verf. erklären diess aber d eine momentane Umsetzung im Augenblick des Frei dens der Verbindung: Das Methylsalicylsäurehydrat fällt sogleich in salicylsaures Methyloxyd und das Ku salicylsäurehydrat in salicylsaures Kupferoxyd, sobald t durch Säure aus ihren Kalisalzen abgeschieden sind. kann diess auch recht schön durch die Formel ausdrüc

$$\dot{H}.C_{12}\left\{\begin{matrix}H_3\\HO_2\\C_2H_3\end{matrix}\right\}(C_2O_2)O = C_2H_3O.C_{12}\left\{\begin{matrix}H_4\\HO_2\end{matrix}\right\}(C_2O_2)O,$$

oder:

$$\dot{H}.C_{12}\left\{\begin{matrix}H_3\\HO_2\\Cu\end{matrix}\right\}(C_2O_2)O = \dot{C}u.C_{12}\left\{\begin{matrix}H_4\\HO_2\end{matrix}\right\}(C_2O_2)O.$$

In dieser Richtung haben die Verf. mancherlei Vers angestellt, um ihre Ansicht durch die Thatsache z härten, aber sie gestehen, sie hätten nichts auffinden nen, was nicht mehr oder weniger eben so gut dur Annahme der Bibasicität zu erklären wäre. Geleg solcher Versuche entdeckten sie drei jodirte Substi producte der Salicylsäure, welche sich durch Beh des zweibasigen Barytsalzes mit Jodtinctur bilden.

Die Bildung der Salicylsäure aus Phenyloxydhydrat die Verf. schon früher mitgetheilt haben, geht un lichst reicher Ausbeute nur dann vor sich, wenn reines gelinde erwärmtes Phenyloxydhydrat einen Kohlensäurestrom einleitet und von Zeit zu Z Stückchen Natrium einträgt. Sobald die Flüssi verdickt, wird sie unter stetem Erwärmen umg nur noch wenig Natrium ungelöst ist. Der nach beendigter Operation besteht aus salicyls nyloxydkohlensaurem Natron und etwas un Phenyloxydhydrat.

Die Phenyloxydkohlensäure, welche in ih Versuchen die Verf. bei Behandlung des Phen mit Kohlensäure erhielten, und welche bei Z

Natronsalzes durch Säuren sofort in Kohlensäure und Phenyloxydhydrat zerfällt, hielten sie anfangs für Salicylsäure, da dieselbe mit der Salicylsäure isomer ist. Aber die wirkliche Salicylsäure zersetzt sich unter jenen Umständen nicht und diess ist der wesentliche Grund, warum die Ansicht, dass die Salicylsäure Phenyloxydkohlensäure sei, fallen gelassen werden musste.

Es ist also die obige Bildung der Salicylsäure analog der Entstehung des ätherkohlensauren Natrons, welches mit dem milchsauren Natron isomer ist. Die Verf. untersuchten daher, ob sich bei Behandlung des Aethernatrons mit Kohlensäure nicht auch gleichzeitig Milchsäure bilde, erhielten aber nur ein negatives Resultat. Eine noch treffendere Analogie mit der Entstehung der Salicyl- und Phenyloxydkohlensäure bietet die gleichzeitige Entstehung der Aetherschwefelsäure und Isäthionsäure dar, welche letztere entsprechend der Salicylsäure als Oxyäthylschwefelsäure $C_4\left\{\begin{matrix}H_4\\HO_2\end{matrix}\right\}(S_2O_4)O$ anzusehen ist.

Chlorsalylsäure und *Salylsäure*. Wenn man getrocknete Salicylsäure oder besser deren Natronsalz (1 Aeq.) mit Phosphorchlorid PCl_5 (2 Aeq.) destillirt, das Destillat rectificirt und das bei 240° C. Uebergehende aufsammelt, so erhält man das Chlorid der gechlorten Salylsäure nebst ein wenig Salicylsäurechlorid und ein in kochendem Wasser und Kalilauge unlösliches Oel, das Trichlorid der Chlorsalylsäure. Das Chlorsalylsäurechlorid und Salicylsäurechlorid werden durch kochendes Wasser in die entsprechenden Säuren verwandelt, die Lösung vom unlöslichen Oel abgegossen und die erstarrten Krystalle einmal aus Wasser umkrystallisirt. Dann bleibt die kleine Beimengung von Salicylsäure gelöst und es scheidet sich nur Chlorsalylsäure aus. Diese besteht aus

$$C_{14}(H_5Cl)O_4 = \dot{H}.C_{12}\left\{\begin{matrix}H_4\\Cl\end{matrix}\right\}C_2O_2,O,$$

in 100 Th.:

		Berechnet.
C	53,4	53,6
H	3,2	3,2
Cl	22,8	22,6
O	—	—

. . Diese Säure, welche bis zu Limpricht's und Uslar's Mittheilung (s. dies. Journ. LXXI, 493) für Chlorbenzoësäure gehalten wurde, unterscheidet sich schon durch ihre langen seidenglänzenden Nadeln von den kurzen kleinen Kryställchen der Chlorbenzoësäure, mehr noch durch den verschiedenen Schmelzpunkt, das Verhalten gegen Natriumamalgam und die verschiedenen Salze (s. Limpricht und Uslar a. a. O.). Der Schmelzpunkt der Chlorsalylsäure ist 140° C., der der Chlorbenzoësäure 152° C. Die Chlorsalylsäure löst sich in 881 Th., die Chlorbenzoësäure in 2840 Th. Wasser von 0° C.*). Die heisse wässrige Lösung der Chlorsalylsäure wird durch Natriumamalgam leicht und vollständig, die Chlorbenzoësäure nur sehr schwierig zersetzt Dagegen stimmen beide Säuren darin überein, dass sie Eisenchlorid nicht färben, sondern darin einen gelben Niederschlag erzeugen, dass sie an kochende Kalilauge kein Chlor abgeben, und dass sie beim Schmelzen mit Kalihydrat beide Salicylsäure bilden.

Die *Salylsäure*, welche sich wie die Propion- zur Milchsäure, so zur Salicylsäure verhält, lässt sich aus letzterer direct weder mittelst Jodwasserstoffs, noch mittelst Jodphosphors gewinnen. Dagegen erhält man sie leicht durch Zersetzung der Chlorsalylsäure mit Natriumamalgam, wenn beide bis nahe 100° etwa 24 Stunden lang in Wasser digerirt werden und das entstandene Natronsalz durch Salzsäure zerlegt wird. Die ausgeschiedene Salylsäure macht anfangs die Flüssigkeit milchig trübe; dann wird sie flockig krystallinisch und durch einmaliges Umkrystallisiren ganz rein erhalten. Sie bildet weisse mikroskopische Nadeln, ist flüchtiger als Benzoësäure, mit der sie isomer ist, und destillirt mit Wasser leicht über. Ihr Schmelzpunkt ist 119° C., aber wenn sie mit Wasser, welches zur Lösung

*) Die Bestimmung der Löslichkeit geschah so: man löste die Säuren in so viel kochendem Wasser, dass sich nach 18stündigem Verweilen in einer Eiskiste nur wenig ausschied, filtrirte die eiskalte Lösung schnell ab und titrirte abgemessene Raumtheile mit einer Natronlauge von bestimmtem Gehalt.

ie Baryt- und Kalksalze beider Säuren enthalten
echend je dieselbe Menge Krystallwasser, aber der
aure Baryt $\dot{Ba}C_{14}H_5O_3 + 2\dot{H}$, welcher warzenförmig
irte Krystalle bildet, verwittert nicht an der Luft,
nd diess die perlmutterglänzenden Blättchen
benzoësauren Salzes thun. — Der salylsaure Kalk
$H_5O_3 + 3\dot{H}$, krystallisirt in Warzen, der benzoësaure
llangen atlasglänzenden Nadeln. Beide verlieren ihr
er bei 100° C.

Das salylsaure Zinkoxyd löst sich leicht in Wasser
krystallisirt eisblumenähnlich, das benzoësaure, auf
lbe Art durch Kochen von kohlensaurem Zinkoxyd
ier Säurelösung dargestellt, bildet eine dicke gallert-
: Masse und das Filtrat enthält fast nichts Krystalli-
es.

Während das benzoësaure Silberoxyd aus heisser Lö-
in farblosen Nadeln anschiesst $\dot{Ag}C_{14}H_5O_3$, giebt die
ıg von kohlensaurem Silberoxyd in Salylsäure beim
ımpfen im Vacuo undeutliche Blättchen, welche sich
der Zusammensetzung eines sauren Salzes nähern
ıur 32,3 p.C. Silberoxyd enthalten.

Chlorsalyltrichlorid, dessen Entstehung oben erwähnt

		Berechnet.
C	36,2	36,5
H	2,1	1,5
Cl	62,5	61,7

Es riecht schwach, nicht unangenehm und schme brennend, hat 1,51 spec. Gew. und eine grosse Neigu in rhombischen Krystallen anzuschiessen, welche bei 30 schmelzen. Mit Wasser lange Zeit bei 150° C. erhitzt v wandelt es sich in Chlorsalylsäure.

Lasylsaures Phenyloxyd. Wenn trocknes salicylsau Natron mit überschüssigem Phosphoroxychlorid behan wird, so tritt eine heftige Einwirkung ein. Bei der stillation geht erst in hoher Temperatur eine zähe r chende dunkle Flüssigkeit über, aus welcher schöne ta förmige Krystalle, $C_{26}H_8O_4$, sich ausscheiden. Diese trachten die Verf. als die Verbindung einer neuen Sä Lasylsäure, $C_{14}H_3O_3$, mit Phenyloxyd. Die Lasylsä $(C_{12}H_3)(C_2O_2)O$, würde in nächster Beziehung zur wass freien Salicylsäure und zu Gerhardt's Salicylid steh letzteres könnte man als Verbindung der beiden wass freien Säuren betrachten:

$$C_{14}H_5O_5 + C_{14}H_3O_3.$$

Salicyl-säure. Lasylsäure.

Diese Verbindung zerfällt dann in lasylsaures Phen oxyd und Kohlensäure.

Ein analoger Körper wie dieser ist vielleicht auch Lactid, welches als eine Verbindung von Milchsäure Acrylsäure, $C_6H_5O_5 + C_6H_3O_3$, betrachtet werden kann.

Jodsalicylsäure bildet sich, wenn 1 Aeq. trockne S cylsäure mit 2 Aeq. Jod im innigen Gemenge geschm zen wird. Löst man die Masse in Kalilauge, so ge verschiedene Jodsalicylsäuren in Lösung, aber eine bl in Gestalt einer rothen amorphen Masse zurück. Di besteht aus $C_{14}(H_3J_2)O_5$, löst sich weder in Wasser n Alkohol, Aether, Alkalien und Säuren, aber in Schwe kohlenstoff mit schön rother Farbe. Aus dieser Lös scheidet sie sich unverändert wieder aus.

Kresotinsäure. Diese Säure erhält man auf diese Art aus dem reinen Kresyloxydhydrat, wie Salicylsä

aus Phenyloxydhydrat. Auch das Product der Einwirkung ist ein Gemisch aus kresyloxydkohlensaurem und kresotinsaurem Natron, aus welchem auf analoge Art die Kresotinsäure gewonnen wird. Sie krystallisirt aus heisser Lösung bei langsamem Erkalten in grossen gut ausgebildeten Prismen, löst sich leicht in Alkohol und Aether und giebt mit Eisenchlorid dieselbe violette Färbung wie Salicylsäure. Mit Baryterde erhitzt zerfällt sie in Kohlensäure und Kresyloxydhydrat. Ihre Zusammensetzung ist

$$C_{16}H_8O_6 = \dot{H}C_{14}\left\{\begin{matrix}H_6\\HO_2\end{matrix}\right\}(C_4O_2)O.$$

Die reine Säure schmilzt bei 153° C., ist sie aber mit Salicylsäure gemengt, bei niedrigerer Temperatur, obwohl die Salicylsäure für sich bei 159° schmilzt.

Die Kresotinsäure ist isomer mit der Mandelsäure und verhält sich zu dieser (welche Oxytoluylsäure ist) wie die Salicylsäure zur Oxybenzoësäure. Sie ist ferner isomer mit der Anissäure (Oxymethylbenzoësäure), dem salicylsauren Methyloxyd und dem unbekannten oxybenzoësaurem Methyloxyd. Dieses veranschaulichen die Verf. durch folgende Formeln:

$\dot{H}.k.C_{14}\left\{\begin{matrix}H_6\\HO_2\end{matrix}\right\}(C_2O_2)O$ Kresotinsäure (Oxykresylsäure).

$\dot{H}.t.\ C_{14}\left\{\begin{matrix}H_6\\HO_2\end{matrix}\right\}(C_2O_2)O$ Mandelsäure (Oxytoluylsäure).

$\dot{H}.b.C_{12}\left\{\begin{matrix}H_4\\C_2H_3O_2\end{matrix}\right\}(C_2O_2)O$ Anissäure (Oxymethylbenzoësäure).

$C_2H_3O.p.C_{12}\left\{\begin{matrix}H_4\\HO_2\end{matrix}\right\}(C_2O_2)O$ salicylsaures Methyloxyd.

$C_2H_3O.b.C_{12}\left\{\begin{matrix}H_4\\HO_2\end{matrix}\right\}(C_2O_2)O$ oxybenzoësaures Methyloxyd?

Thymotinsäure gewinnt man auf ähnliche Weise wie die vorige, wenn man reines bei 230° C. siedendes Thymyloxydhydrat verwendet. Die zähe gelblichbraune Masse, ein Gemenge von thymyloxydkohlensaurem und thymotinsaurem Natron, zersetzt man mit verdünnter Salzsäure, schüttelt mit überschüssigem kohlensauren Ammoniak, um das beigemengte Thymyloxydhydrat auszuscheiden und zersetzt das eingekochte Filtrat mit Salzsäure.

Die weissen Flocken der Säure trennt man von et beigemengtem Harz durch Destillation mit Wasser, wo sie als krystallinische Masse im Kühlrohr und Vorl sich ablagert. Im Wasserbade getrocknet bildet sie e seideglänzende lockere Masse kleiner Kryställchen, $C_{22}H_{14}$ die in kaltem Wasser fast gar nicht und in kochend nur sehr wenig sich lösen, bei 120° C. schmelzen, lei unverändert sublimiren und mit Aetzbaryt erhitzt in K lensäure und Thymyloxydhydrat zerfallen.

Die wässrige Lösung des neutralen Ammoniaksal wird durch Bleizucker und Silbernitrat flockig weiss, du Kupferoxydsalz schmutzig gelb gefällt, durch Eisench tiefblau gefärbt; welche Färbung auch entsteht, w man die mit Eisenchlorid übergossene Säure einige an einem warmen Orte stehen lässt.

Das durch Auflösen der Säure in Barytwasser dar stellte Barytsalz scheidet sich in grossen Tafeln aus.

Kocht man die Säure mit Wasser, so verbreiten s stechende Dämpfe.

Die vorstehenden Untersuchungen haben uns mit Gliedern einer homologen Reihe bekannt gemacht, denen die Salicylsäure das niedrigste, die Thymotinsä das höchste ist. Dazwischen finden sich aber zwei Lück deren eine durch die Phloretinsäure ausgefüllt wer kann, wenn man diese nicht mit Hlasiwetz zweiba nimmt. Die Reihe ist dann folgende:

$\dot{H}C_{14}H_5O_5$ Salicylsäure.

$\dot{H}C_{16}H_7O_5$ Kresotinsäure.

$\dot{H}C_{18}H_9O_5$ Phloretinsäure.

$\dot{H}C_{20}H_{11}O_5$?

$\dot{H}C_{22}H_{13}O_5$ Thymotinsäure.

Alle zerfallen beim Erhitzen mit Baryt in Kohlensä und ein Oxydhydrat, unter denen das aus der Phlore säure entstehende schon von Hlasiwetz beschriel aber nicht benannt ist. Es würde demnach Phlorylox hydrat zu nennen sein. Seine Zusammensetzung ist $C_{16}H_9$

XXV.

Ueber naphtylschweflige Säure.

In der Absicht, die dem Naphthalin zugehörigen beiden Alkohole $C_{20}H_8O_2$ und $C_{20}H_8O_4$ aufzusuchen, hat Prof. Kimberly (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXIV, 129) verschiedene Wege eingeschlagen, die zwar alle nicht zu dem gewünschten Resultat führten, indess die Kenntniss einiger neuer Verbindungen verschafft haben. Als Ausgangspunkt der Versuche diente die naphtylschweflige Säure, welche durch Eintragen von Naphthalin in rauchende Schwefelsäure nach Berzelius' Methode bereitet wurde. Aus dem Barytsalz stellte man das Natronsalz dar, und aus diesem das Chlorür auf folgende Weise.

Sulfonaphthalinchlorür, $C_{20}H_7S_2O_4Cl$. In einer erwärmten Reibschale mischt man 1 Aeq. bei 100° getrocknetes fein gepulvertes naphtylschwefligsaures Natron mit 1 Aeq. Phosphorchlorid, PCl_5, innig zusammen, wobei Erwärmung, Verflüssigung und nachher Erstarrung eintritt. Die Masse wird hierauf mit viel Wasser wiederholt behandelt, bis alles Phosphoroxychlorid und Chlornatrium entfernt sind und reines Chlorür zurückbleibt. Zuletzt krystallisirt man dieses aus alkoholfreiem Aether um und erhält es rein, farb- und geruchlos, in kleinen rhombischen Blättchen, die bei 65° schmelzen und in Benzin, Schwefelkohlenstoff und Phosphoroxychlorid unzersetzt, in Alkohol nicht ohne Zersetzung sich lösen. Die Zusammensetzung ist $C_{20}H_7S_2O_4Cl$, in 100 Th.:

			Berechnet.
Cl	15,50	15,75	15,67
S	14,02	14,07	14,12

Das Chlorür ist nur zu einem kleinen Theil unzersetzt flüchtig. Durch Wasser wird es schwer und nur in der Wärme schneller in Chlorwasserstoff und naphtylschweflige Säure zersetzt, am leichtesten durch weingeistiges Kalihydrat und durch warmen Alkohol. Durch letzteren entsteht:

Naphtylschwefligsaures Aethyloxyd, $C_4H_5, C_{20}H_7S_2O_6$. Man wählt zu dessen Bereitung auf 1 Aeq. Chlorür 2 Aeq. Alkohol und erwärmt in einem Wasserbad mit aufsteigendem Kühlrohr, destillirt dann den Weingeist ab und wäscht den Rückstand mit Wasser. Durch Auflösen in 2—3 Volum Aether und Hinstellen mit Thierkohle erhält man den Aether farblos. Er ist bei gewöhnlicher Temperatur dickflüssig und bleibt so bis —8° oder 10°, falls man bei seiner Darstellung die Temperatur von 50° überschritten hatte, sonst krystallisirt er bei + 5 bis 12° in warzenförmigen Blättchen. Er ist unlöslich in Wasser, in allen Verhältnissen löslich in Alkohol und Aether, zersetzt sich beim Destilliren unter Abscheidung von Naphthalin. In wässrigem Alkohol zersetzt er sich auch beim Kochen, in blossem Wasser kaum, ausser wenn er damit bei 150° erhitzt wird; dann entstehen als Producte Naphtalin, Schwefelsäurehydrat und Alkohol.

Naphtylthionamid, $NH_2, C_{20}H_7S_2O_4$, entsteht durch Zusammenreiben des Chlorürs mit Ammoniakflüssigkeit. Unter Erwärmung schmilzt die Masse und erstarrt zu einer hellgelben amorphen Substanz, welche man mit Wasser zerreibt und auswäscht. Es löst sich leicht in Aether und Alkohol, in Ammoniak, concentrirter Salzsäure und Eisessig. Aus Weingeist, Salzsäure und Eisessig setzt es sich in schönen mikroskopischen Krystallen ab, deren Analyse, bei 100° getrocknet, folgende Zahlen gab:

			Berechnet.
C	57,58		57,96
H	4,55		4,36
N	6,64	6,36	6,77
S	15,57		15,45

Das Amid ist trocken graugelb, befeuchtet mit Ammoniak hellgelb, an der Luft wird es blassroth. Es schmilzt bei 90—100° zu einer zähen Flüssigkeit und erstarrt glasartig, stärker erhitzt zersetzt es sich, in kochendem Wasser schmilzt es ohne sich zu zerlegen. Kalihydratlösung zersetzt es sogleich in Ammoniak und naphtylschwefligsaures Kali, salpetrigsaures Kali in eine harzartige Substanz, Stickstoff und naphtylschwefligsaures Kali.

Zwei Atome Wasserstoff des Amids können noch durch andere Radicale ersetzt werden, und so erhält man z. B.:

Silbernaphtylthionamid als krystallinischen farblosen Niederschlag, $NHAgC_{20}H_7S_2O_4$, wenn eine schwach ammoniakalische Lösung des Amids mit salpetersaurem Silberoxyd versetzt und an der Luft einige Zeit stehen gelassen wird. Die Verbindung löst sich leicht in Alkohol, Aether, Ammoniak und Eisessig und kann in langen Prismen gewonnen werden, die feucht am Licht violett und zuletzt schwarz werden.

Benzoylnaphtylthionamid bildet sich durch Schmelzen gleicher Aequivalente von Naphtylthionamid und Chlorbenzoyl, Auswaschen mit lauwarmem Wasser und Krystallisiren aus alkoholischer Lösung. Man erhält kurze farblose Säulen, die bei 100° schmelzen, stärker erhitzt verkohlen und durch Kalilauge in benzoësaures und naphtylschwefligsaures Salz zerfallen. Sie lösen sich leicht in Alkohol, Aether, Ammoniak und Eisessig und bestehen aus $NH, C_{14}H_5O_2, C_{20}H_7S_2O_4$.

Wird ihre alkoholische Lösung mit Ammoniak und salpetersaurem Silberoxyd vermischt, so bildet sich bei freiwilligem Verdunsten des Ammoniaks ein flockiger Niederschlag von

Silber-Benzoyl-Naphtylthionamid, $NAgC_{14}H_5O_2, C_{20}H_7S_2O_4$, der sich in Alkohol ziemlich schwer löst und beim Kochen damit unter Schwärzung zersetzt. In kleinen glänzenden mikroskopischen Nadeln scheidet sich die Verbindung aus ihrer weingeistig ammoniakalischen Lösung ab, wenn diese mit ein wenig überschüssiger Essigsäure auf 30—40° erwärmt wird.

XXVI.
Ueber die Natur der Ketone.

Von

August Freund aus Kenty in Galizien.

(Im Auszuge aus d. Sitzungsber. d. Kaiserl. Acad. d. Wissensch. zu Wien, Bd. XLI.)

Acetyläthyl.

$$\left.\begin{matrix} C_2H_3O \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\}$$

In einer vorläufigen Notiz habe ich einige Versuche zur Bildung der Ketone durch doppelten Austausch mitgetheilt, indem ich diesen Versuchen die Ansicht zu Grunde legte, dass die Ketone Aether der Aldehyde, also Körper seien, welche zu den Aldehyden in derselben Beziehung stehen, wie die zusammengesetzten Aether zu den Säurehydraten. Ich hatte zum Ausgangspunkt der Untersuchung die Einwirkung von Chloracetyl auf Zinkäthyl gewählt und in der That einen Körper von der Zusammensetzung C_4H_8O erhalten; einer Zusammensetzung, welche den Ketonen und Aldehyden eigen ist. Diese Verbindung habe ich jetzt in etwas grösserem Maasstabe dargestellt. Zinkäthyl wurde im Wesentlichen nach Frankland's Methode dargestellt. Statt des kupfernen Apparates dienten 40 Cm. lange Röhren, von 20 Mm. Durchmesser im Lichten und 2 Mm. Wanddicke, und jede derselben wurde mit etwa 40 Grm. Jodäthyl nebst der erforderlichen Menge von Aether und Zink beschickt. Das Chloräthyl wurde aus einer mit einem Glashahn verschliessbaren Pipette tropfenweise zum Zinkäthyl gebracht und der Hals der Retorte mit einem trockenen Kölbchen, welches durch Schnee gekühlt ward, in Verbindung gebracht, um Verlust zu vermeiden.

Das Product der Einwirkung stellte eine dunkelrothe, dickliche Flüssigkeit dar, aus welcher beim Vermischen mit Wasser der grösste Theil der Verbindung in noch unreinem Zustande abgeschieden wurde; ein weiterer Theil

wurde durch Destillation der wässerigen, grösstentheils Chlorzink enthaltenden Lösung, als im Destillate obenaufschwimmende Flüssigkeit erhalten. Da diese Verbindung in Wasser zum Theil löslich ist, so fand ich es zweckmässig, das wässerige Destillat mit Chlorcalcium zu versetzen, worauf das in Lösung befindliche abgeschieden wurde.

Die Flüssigkeiten wurden durch Schütteln mit einer schwachen Kalilösung von anhängender Säure befreit, mit geschmolzenem Chlorcalcium längere Zeit zusammengestellt und endlich darüber abdestillirt. Die fractionirte Destillation wurde in einem Apparate vorgenommen, wie ihn Würtz*) zu diesem Zwecke verwendet.

Bei etwa 45° C. begann die Flüssigkeit zu sieden; als der Siedepunkt auf 74° C. gestiegen war, wurde die Vorlage gewechselt und das zwischen 74° C. und 90° C. Uebergegangene besonders aufgefangen**). Als die erste Portion nochmals fractionirt destillirt wurde, konnte noch ein Theil einer zwischen 74° und 80° siedenden Flüssigkeit davon getrennt werden; diese wurde mit der zwischen 74° und 90° übergegangenen gemengt, und abermals fractionirt destillirt. Durch mehrere Male wiederholtes fractionirtes Destilliren, wobei immer die zwischen 74° und 85° siedenden Portionen besonders aufgefangen wurden, erhielt ich endlich eine zwischen 77,5° und 80,5° C. bei 742,1 Mm. Quecksilberdruck siedende Flüssigkeit. Diese gab bei der Analyse:

	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet für C_4H_8O
C	65,03	65,17	66,66
H	10,94	10,99	11,11
O	24,03	23,84	22,23
	100,00	100,00	100,00

*) Lehrb. d. org. Chemie von Kolbe, Bd. I, S. 284.

**) Als Rückstand blieb noch eine geringe Menge einer dunklen ölartigen Substanz im Kölbchen zurück; da es jedoch bei nachheriger Destillation unmöglich war, daraus eine zur Analyse geeignete Flüssigkeit von constantem Siedepunkt zu erhalten, so konnte auch die Natur dieser Verbindung nicht ermittelt werden.

Aus dem zu gering gefundenen Kohlenstoffgehalte schloss ich auf eine Verunreinigung der Substanz mit Wasser; sie wurde nochmals über scharf getrocknetem kohlensauren Kali abdestillirt. Die Analyse ergab jetzt:

C	65,06
H	10,94
O	24,00
	100,00

Da ein Vorversuch gelehrt hatte, dass diese Substanz mit saurem schwefligsauren Natron eine krystallisirbare Verbindung eingeht, so wurde die Gesammtmenge der Substanz mit einer concentrirten Lösung von saurem schwefligsauren Natron zusammengebracht. Sie löste sich darin unter Wärmeentwickelung und beim Erkalten gestand sie zu einer Masse äusserst kleiner Krystallblättchen. Diese wurden zwischen Fliesspapier von anhängender Mutterlauge so gut als möglich befreit, und mehrere Tage unter dem Recipienten einer Luftpumpe über Schwefelsäure stehen gelassen. Ein kleiner Theil davon wurde zu den später anzuführenden Analysen verwendet, das übrige aber mit einer Lösung von kohlensaurem Kali destillirt. Im Destillate befanden sich zwei Schichten; die obere bestand aus dem etwas Wasser haltigen Acetyläthyl, die untere aus einer Lösung desselben in Wasser, aus welcher auf Zusatz von Chlorcalcium der grösste Theil abgeschieden wurde. Die aufschwimmende Flüssigkeit wurde abgehoben, mit geschmolzenem Chlorcalcium zusammengebracht, etwa 24 Stunden damit stehen gelassen, und hierauf darüber abdestillirt.

Bei der Destillation ging die ganze Menge der Substanz bei einem Quecksilberdruck von 737,8 Mm. zwischen 77,5° und 78° C. über. Sie stellte eine leicht bewegliche Flüssigkeit dar, von angenehm ätherischem, an Aceton erinnernden, doch stärkeren Geruche. Davon wurde nun zur Analyse verwendet.

0,2510 Grm. gaben bei der Verbrennung 0,6047 Grm. Kohlensäure und 0,2497 Grm. Wasser, entsprechend einer Zusammensetzung von

C	65,70
H	11,05
O	23,25
	100,00

Der immer noch zu gering gefundene Kohlenstoffgehalt (während der Wasserstoffgehalt mit der vorausgesetzten Zusammensetzung übereinstimmt) liess vermuthen, dass doch nur eine geringe Beimengung von Wasser, in Folge unvollständigen Trocknens, den geringen Kohlenstoffgehalt bedinge, da Wasser und eine Substanz von der Zusammensetzung C_4H_8O genau denselben procentischen Wasserstoffgehalt haben. Es wurde desshalb die Substanz nochmals mit frisch geschmolzenem Chlorcalcium mehrere Tage stehen gelassen. Die Substanz hatte dabei kein Chlorcalcium aufgelöst. Sie wurde analysirt und ihre Dampfdichte bestimmt.

0,2595 Grm. gaben 0,6313 Grm. Kohlensäure und 0,2608 Grm. Wasser.

0,2833 Grm. gaben 0,6899 Grm. Kohlensäure und 0,2850 Grm. Wasser.

Hieraus ergiebt sich:

	Gefunden		Berechnet
C	66,36	66,43	66,66
H	11,16	11,18	11,11
O	22,48	22,39	22,23
	100,00	100,00	100,00

Demnach war die Vermuthung hinsichtlich einer Beimengung von Wasser richtig.

Die im Vacuo über Schwefelsäure getrocknete Verbindung dieses Körpers mit saurem schwefligsauren Natron wurde analysirt.

I. 0,7590 Grm. gaben mit chromsaurem Blei verbrannt 0,6835 Grm. Kohlensäure und 0,3263 Grm. Wasser.

II. 0,6402 Grm. gaben ebenso 0,5817 Grm. Kohlensäure und 0,2735 Grm. Wasser.

III. 1,0965 Grm. gaben nach dem Glühen mit Schwefelsäure 0,4912 Grm. schwefelsaures Natron.

Hieraus ergiebt sich:

	Gefunden			Berechnet f
	I.	II.	III.	C_4H_8O, NaHC
C	24,56	24,78	—	27,27
H	4,77	4,74	—	5,11
Na	—	—	14,48	13,07

Berücksichtigt man, dass die Verbindung nu Abpressen zwischen Fliesspapier gereinigt werden so darf es nicht befremden, dass der Kohlensto Wasserstoffgehalt zu gering, hingegen der Natriu zu hoch gefunden wurde; doch geht aus den Re der Analyse deutlich genug hervor, dass man es m Verbindung von Acetyläthyl mit saurem schwefli Natron und zwar in dem vorausgesetzten Verhält thun hatte. Wie lose übrigens das Acetyläthyl ge ist, geht daraus hervor, dass beim Erhitzen auf die Verbindung schon Acetyläthyl und schweflige abgiebt, und schliesslich nur schwefligsaures Nat einer kaum merklichen Spur von organischer S zurückbleibt.

Zur Feststellung des Moleculargewichts vom äthyl wurde die Dampfdichte nach der Methode vo Lussac bestimmt. Die folgenden Daten sind ein suche entnommen, nur für verschiedene Tempe beobachtet. Das zur Kalibrirung des Rohrs ver Maassgefäss fasst 223,7 Grm. Quecksilber von 16° entspricht 31,45 Volumen der Kalibrirungstabelle.

Gewicht der angewandten Substanz in Grammen.	Beobachtetes Volumen, corrigirt bezüglich des Miniscus und der Kalibrirung.	Höhe der Quecksilbersäule im Rohr bei der beobachteten Temperatur in Mm.	Barometerstand bei 20,0° C. in Mm.	Beobachtete Temperatur Grad C.	Gefundenes spec. Gew. des Dampfes bei 0° C. und 760 Mm. Druck.
0,2731	326,2	204,2	737,7	121,0	2,5292
—	323,7	206,7	—	116,0	2,5289
—	321,6	208,8	—	112,0	2,5295
—	320,0	210,3	—	108,6	2,5275
—	317,7	212,7	—	104,5	2,5304
—	314,7	215,8	—	100,0	2,5394
—	311,8	218,7	—	95,0	2,5434

Aus den Analysen der Flüssigkeit, so wie d bindung mit saurem schwefligsauren Natron, end

dem gefundenen specifischen Gewicht des Acetyläthyl-Dampfes geht hervor, dass die Formel C_4H_8O nicht blos das Atomverhältniss von Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, sondern auch das Moleculargewicht ausdrückt, und dass die Substanz in der That nach folgender Gleichung gebildet wird:

$$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\Zn\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\Cl\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_5\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}Zn\\Cl\end{matrix}\right\}$$

Zinkäthyl   Chloracetyl   Acetyläthyl   Chlorzink

Proprionyläthyl.

$$\left.\begin{matrix}C_3H_5O\\C_2H_5\end{matrix}\right\}$$

In ähnlicher Weise wie das Acetyläthyl wurde auch das Propionyläthyl dargestellt. Das zur Einwirkung verwendete Chlorpropionyl war durch Einwirkung von Phosphorchlorid auf reine Propionsäure dargestellt worden. Die ersten Tropfen von Chlorpropionyl bewirkten keine sichtliche Reaction, erst als das die ätherische Lösung von Zinkäthyl enthaltende Gefäss erwärmt wurde (dabei destillirte ein Theil des Aethers ab), trat eine energische Reaction ein, die jedoch im Verlaufe der Operation weniger stürmisch wurde, und, nachdem ein Theil von Chlorpropionyl schon in Wechselwirkung getreten war, bis gegen das Ende der Operation regelmässig von Statten ging. Jeder zum Zinkäthyl hineinfallende Tropfen von Chlorpropionyl bewirkte ein Zischen, ähnlich dem, welches beim Zusammenbringen von rauchender Schwefelsäure mit Wasser bemerkbar ist.

Nach beendigter Operation wurde das rohe Propionyläthyl mit Wasser abgeschieden, durch Schütteln mit schwacher Kalilauge von anhängender Säure befreit, über geschmolzenem Chlorcalcium entwässert und hierauf destillirt. Durch wiederholte fractionirte Destillationen erhielt ich eine bei 737,2 Mm. Quecksilberdruck zwischen 100° bis 101° C.*) siedende farblose Flüssigkeit, leicht beweglich,

*) Auch hier blieb bei der fractionirten Destillation ein Theil als eine bei viel höherer Temperatur siedende Flüssigkeit zurück, deren Natur nicht ermittelt werden konnte.

von angenehmem, eigenthümlichen, an Aceton erinı den Geruche, leicht entzündlich und mit leuchte Flamme verbrennend.

I. 0,4277 Grm. dieser Verbindung gaben mit Ku oxyd und im Sauerstoffstrom verbrannt 1,0910 Grm. lensäure und 0,4468 Grm. Wasser.

II. 0,3320 Grm. gaben ebenso 0,8482 Grm. Kol säure und 0,3485 Grm. Wasser.

Daraus ergiebt sich:

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$C_5H_{10}O$
C	69,56	69,67	69,77
H	11,60	11,66	11,63
O	18,84	18,67	18,60
	100,00	100,00	100,00

Durch Aetzkali wird diese Verbindung nicht we: lich angegriffen, 0,3714 Grm. von dieser Substanz, n dem sie über festem Aetzkali abdestillirt worden war ben bei der Verbrennung 0,9408 Grm. Kohlensäure 0,3883 Grm. Wasser, was einer procentischen Zusamı setzung von C 69,09, H 11,62, O 19,29 entspricht.

Durch Zusammenbringen dieser Verbindung mit (Lösung von saurem schwefligsauren Natron habe ich k krystallisirte Verbindung bekommen. Das auf gewö che Weise, durch trockene Destillation von propionsaı Kalk dargestellte Propion gab unter denselben Umstär wie ich mich durch wiederholte Versuche überzeugt l ebenfalls keine krystallisirbare Verbindung.

Man mag die Lösung von saurem schwefligsa Natron mit Propion noch so lange schütteln, so sch(sich doch bei ruhigem Stehen das Propion an der O fläche wieder ab.

Aus der Zusammensetzung geht hervor, dass ı diese Verbindung ähnlich wie das Acetyläthyl geb worden ist nach folgender Gleichung:

$$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\Zn\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C_3H_5O\\Cl\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}C_3H_5O\\C_2H_5\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}Zn\\Cl\end{matrix}\right\}$$

Zinkäthyl. Chlorpropionyl. Propionyläthyl. Chlorzink.

Acetylmethyl.

$$\left.\begin{matrix} C_2H_3O \\ CH_3 \end{matrix}\right\}$$

Diese Verbindung wurde durch Einwirkung von Chloracetyl auf Zinkmethyl dargestellt.

Das zur Darstellung von Zinkmethyl verwendete Jodmethyl wurde auf gewöhnliche Weise aus käuflichem, vor der Verwendung über Aetzkalk abdestillirtem Holzgeist dargestellt; das rohe Jodmethyl wurde *wiederholt* mit Wasser gewaschen, darauf über Chlorcalcium entwässert und destillirt. Es hatte einen constanten Siedepunkt von 43° C.*)

Etwa 316 Grm. dieses Jodmethyls wurden mit dem gleichen Vol. alkoholfreien Aethers gemischt, mit wasserfreier Phosphorsäure einige Zeit geschüttelt, hierauf in 9 Röhren, deren jede etwa 80 Grm. von granulirtem Zink enthielt, vertheilt; dieselben wurden zugeschmolzen und darauf durch etwa 12 Stunden im Oelbade auf 130° C. erhitzt. Nach dieser Zeit war die Einwirkung beendigt, das Jodmethyl in Zinkmethyl umgewandelt und der flüssige Inhalt der Röhren durch aufgelöstes Jodzink dickflüssig geworden. Die Röhren wurden nun geöffnet (hierbei entwich eine bedeutendere Menge von Gas, als bei Darstellung des Zinkäthyls), und deren Inhalt in ein Kölbchen abdestillirt, in welchem dann das unreine Zinkmethyl (Gemenge von Zinkmethyl, Aether und dem allenfalls der Einwirkung des Zinks entgangenen Jodmethyl) fractionirt destillirt wurde.

---

*) Bekanntlich ist der käufliche Holzgeist oft mit Aceton verunreinigt; da jedoch dasselbe in Wasser löslich ist, so hätte es, im Falle dass ein Theil davon durch Jodwasserstoff nicht verändert worden wäre, durch das wiederholte Waschen des Jodmethyls, wenigstens bis auf unbedeutende Spuren in Lösung gehen müssen; in dieser Meinung bestärkte mich auch der constante Siedepunkt des Jodmethyls.

Nach Kane wird das Aceton durch Jodwasserstoff in Mesityljodür C_3H_5J, nack Friedel in Jodmethyl umgewandelt; beide Angaben der genannten Chemiker bedürfen übrigens der Bestätigung,

Es wurden zwei Portionen aufgefangen, die erste bestand verhältnissmässig aus weniger Zinkmethyl und mehr Aether, die zweite war das reinere Zinkmethyl mit nur wenig Aether. Mit dieser letzteren, reineren Portion wurde zuerst Chloracetyl zusammengebracht und dasselbe aus einer Glashahn-Pipette tropfenweise zum Zinkmethyl zufliessen gelassen.*) Die ersten Tropfen schienen ganz ruhig einzuwirken; mit einem Male wurde jedoch die Reaction stürmisch und der Inhalt des Kölbchens erwärmte sich bis zum Sieden; es wurde alsdann der Zufluss von Chloracetyl unterbrochen, und erst dann wurden wieder neue Mengen zufliessen gelassen, als die erste stürmische Reaction vorüber war. Nachdem auf diese Art eine gewisse Menge von Chloracetyl mit dem Zinkmethyl in Wechselwirkung getreten war, verlief die Reaction ruhiger, bis endlich keine Einwirkung mehr stattfand und mit dem Zufluss von Chloracetyl innegehalten wurde. Das wäh-rend der Reaction in reichlicher Menge sich entwickelnd Gas wurde aufgefangen, die Kohlensäure durch Aetzkal der Aetherdampf durch rauchende Schwefelsäure absorbi und hierauf das rückständige Gas eudiometrisch analysi Das Resultat der Analyse wird später angeführt werden.

Die erhaltene schwer bewegliche dunkelroth gefärl Flüssigkeit wurde mit Wasser vermischt und der Des lation unterworfen. Im Destillate fanden sich zwei Sch ten vor, die untere, eine Lösung von Acetylmethy Wasser, wurde mit einer hinreichenden Menge von Ch calcium versetzt und hierauf aus dem Wasserbade a stillirt. Die obenaufschwimmende, gelblich gefärbte,

---

da Ersterer sein Mesityljodür nicht analysirt, Letzterer ab Resultate seiner Arbeit (Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 108, später als zweifelhaft betrachtete, indem sich sein verwendete ton als unrein erwies.

*) Mit dem Zufliessenlassen von Chloracetyl, eben sow dieser, wie auch den vorigen Reactionen, muss grosse Vorsi pfohlen werden, indem es oft geschieht, dass die ersten entweder gar nicht oder doch ganz ruhig einzuwirken s plötzlich aber eine so stürmische Reaction eintritt, dass Explosion des Apparates fürchten muss.

Wasser nicht mischbare Flüssigkeit war nur in sehr geringer Menge vorhanden, so dass damit die zur Ermittelung ihrer Natur erforderlichen Versuche nicht angestellt werden konnten.

Mit der zuerst aufgefangenen, mehr Aether und weniger Zinkmethyl enthaltenden Portion wurde in derselben Weise verfahren, wie im Vorhergehenden erwähnt worden war,*) nur musste hierbei die Reaction erst durch gelindes Erwärmen eingeleitet werden; nachdem aber die Reaction einmal begonnen hatte, war äussere Erwärmung nicht mehr nöthig.

Da es schien, als würde die rothe Färbung, indem solche immer erst gegen das Ende der Operation wahrgenommen wurde, durch einen Ueberschuss von Chloracetyl bedingt, so wurde aus dem Kölbchen von Zeit zu Zeit eine kleine Probe mit Wasser zusammengebracht, um zu sehen ob noch unzersetztes Zinkmethyl (durch Bildung von Zinkoxyd bemerkbar) zugegen war. Allein selbst bei einem Ueberschuss von Zinkmethyl trat schon rothe Färbung ein.

Nach beendigter Einwirkung, während welcher dieselbe Gasentwicklung stattfand, wurde das Product der Einwirkung vor dem Vermischen mit Wasser, im Wasserbade destillirt. Die erhaltene ätherische Flüssigkeit enthielt eine nicht unbedeutende Menge von Acetylmethyl, welche davon durch Schütteln mit einer Lösung von saurem schwefligsauren Natron in Form einer krystallisirten Verbindung getrennt werden konnte. Der bei der vorerwähnten Destillation gebliebene Rückstand wurde hierauf mit Wasser vermischt und im Oelbade destillirt. Das Destillat bestand aus zwei Schichten, die wässerige wurde in

*) Es muss bemerkt werden, dass bei Behandlung der, verhältnissmässig mehr Aether und weniger Zinkmethyl enthaltenden Portion eine grössere Ausbeute an Acetylmethyl erhalten wurde, als bei jener von Aether grösstentheils befreiten; es mag diess daher rühren, dass bei Anwesenheit von mehr Aether die Einwirkung weniger stürmisch ist, und somit auch nicht so leicht weitergreifende Zersetzungen eintreten können.

derselben Weise behandelt wie die vorerwähnte bei der ersten Einwirkung erhaltene, die obenauf schwimmende aber aus denselben Gründen wie oben erwähnt, unberücksichtigt gelassen.

Beide, immer noch etwas Wasser haltende Portionen von Acetylmethyl wurden mit geschmolzenem Chlorcalcium entwässert und der fractionirten Destillation unterworfen.

Das Acetylmethyl begann bei 55° C. zu sieden und bei 63° C. war alles herübergegangen. Es wurde in zwei getrennten Portionen aufgefangen: die erste zwischen 55° und 56° C. und 729,7 Mm. Quecksilberdruck siedende Portion machte den grösseren, die zweite zwischen 56° und 63° C. aufgefangene den kleineren Theil aus. Bei der Analyse zeigten beide die gleiche Zusammensetzung und der höhere Siedepunkt der zweiten Portion dürfte durch Ueberhitzung des Dampfes bedingt worden sein. Die mit I. bezeichnete Analyse wurde mit einem zwischen 55° und 56° C., die mit II. bezeichnete mit einem zwischen 56° und 63° C. aufgefangenen Theil vorgenommen.

	Gefunden.		Berechnet für
	I.	II.	C_3H_6O
C	61,11	61,34	62,07
H	10,45	10,34	10,34
O	28,44	28,32	27,59
	100,00	100,00	100,00

Da beide Analysen mit der theoretischen Formel nicht gut übereinstimmen, so musste ich glauben, dass die analysirten Substanzen entweder noch nicht vollends entwässert oder mit einer Flüssigkeit von niedrigerem Kohlenstoffgehalt verunreinigt waren. Die zwischen 55° und 56° C. siedende Portion von Acetylmethyl wurde mit kleinen Kügelchen von geschmolzenem Chlorcalcium mehrere Tage stehen gelassen, und da Chlorcalcium in Lösung nicht gegangen war, in Kügelchen gefüllt, und diese für die Analysen III und IV, so wie für die später anzuführende Dampfdichte-Bestimmung verwendet.

III. 0,2481 Grm. gaben bei der Verbrennung 0,5617 Grm. Kohlensäure und 0,2347 Grm. Wasser.

IV. 0,2582 Grm. gaben 0,5842 Grm. Kohlensäure und 0,2440 Grm. Wasser, entsprechend einer procentischen Zusammensetzung von:

	III.	IV.
C	61,75	61,70
H	10,51	10,50
O	27,74	27,80
	100,00	100,00

Die Resultate dieser letzten zwei Analysen stimmen mit der vorausgesetzten Zusammensetzung gut überein und rechtfertigen somit die Voraussetzung, dass den früher analysirten Substanzen noch Wasser beigemengt war.

Die zwischen 56⁰ und 63⁰ C. übergegangene Portion von Acetylmethyl wurde mit einer concentrirten Lösung von saurem schwefligsauren Natron zusammengebracht; sie löste sich darin unter beträchtlicher Wärmeentwickelung, und nach dem Erkalten schieden sich weisse, perlmutterglänzende Blättchen aus, welche zwischen Fliesspapier von anhängender Mutterlauge wiederholt abgepresst, hierauf über Schwefelsäure unter dem Recipienten einer Luftpumpe so lange, bis keine Gewichtsabnahme wahrnehmbar war, gestellt, und darauf analysirt wurden.

I. 0,9262 Grm. gaben mit chromsaurem Blei verbrannt 0,7046 Grm. Kohlensäure und 0,3400 Grm. Wasser.

II. 0,9485 Grm. gaben nach dem Glühen mit Schwefelsäure 0,4530 Grm. schwefelsaures Natron.

Hieraus folgt:

	Gefunden.		Berechnet für
	I.	II.	$\text{Ɵ}_3H_6\text{Ɵ}NaHOSO_2$
C	20,75	—	22,22
H	4,08	—	4,32
NaO	—	20,85	19,13

Berücksichtigt man die allein anwendbare Methode zur Reinigung so leicht zerleglicher Verbindungen, wie die der Ketone mit sauren schwefligsauren Alkalien, so darf es nicht befremden, dass die Resultate der Analyse mit der Theorie nicht besser übereinstimmen, doch charakterisiren sie die analysirte Substanz hinlänglich als eine

Verbindung von Acetylmethyl mit saurem schwefligsaure Natron und zwar in dem vorausgesetzten Verhältnisse.

Zur Feststellung des Moleculargewichtes des Acety methyls wurde die Dampfdichte nach Gay-Lussac be stimmt. Auch hier sind die angeführten Daten einem Ve suche entnommen.

Gew. der angewandten Substanz in Grammen	Beobachtetes Volumen, corrigirt bezüglich des Miniscus und der Kalibrirung	Höhe der Quecksilbersäule im Rohr bei der beobachteten Temperatur in Mm.	Barometerstand bei 19,0° C. in Mm.	Beobachtete Temperatur 0C.	Gefundenes spec. Gew. d. Dampfes b. 0°C. u. 760 Mm Druck	Gew. d. Dampfes für die Formel C_3H_6O und eine Condensation auf 4 Vol.
0,2803	360,5	170,4	739,1	95,0	2,063	2,008
—	358,2	172,9	—	91,0	2,064	—
—	354,9	176,2	—	87,5	2,075	—
—	353,8	177,2	—	85,5	2,073	—
—	351,6	179,2	—	81,5	2,071	—

Aus den angeführten Analysen der Flüssigkeit und ihrer Verbindung mit saurem schwefligsauren Natron, so wie aus der Dampfdichte derselben ist ersichtlich, das die untersuchte Substanz Acetylmethyl war.

Es könnte jedoch der Einwurf gemacht werden, das das zur Darstellung verwendete Jodmethyl, ungeachtet de auf die Reinigung desselben verwendeten Sorgfalt und de constanten Siedepunktes, wenn nicht mit Aceton, welche in seinen Eigenschaften mit dem im Vorhergehenden unter suchten und beschriebenen Acetylmethyl vollkommen über einstimmt, so doch möglicher Weise mit einem Derivat des Acetons, welches unter diesen Umständen zu Aceton regenerirt worden sein konnte, verunreinigt war.

Um diesem Einwurfe zu begegnen, wurde derselbe Versuch der Darstellung mit chemisch reinem, aus oxalsaurem Methyläther dargestelltem Methylalkohol angestellt.

Das dargestellte Jodmethyl,*) dessen Siedepunkt bei einem Quecksilberdruck von 735,9 Mm. zu 41,7° C. constant gefunden worden war, wurde analysirt und erwies sich, wie aus der im Nachfolgenden angeführten Analyse ersichtlich ist, als vollkommen rein.

0,8231 Grm. gaben mit Kupferoxyd, bei vorgelegtem metallischen Kupfer verbrannt, 0,2513 Grm. Kohlensäure und 0,1591 Grm. Wasser.

	Gefunden.	Berechnet.
		CH_3J
C	8,33	8,45
H	2,15	2,11

Dieses Jodmethyl wurde auf bereits erwähnte Weise in Zinkmethyl umgewandelt und das Zinkmethyl wurde darauf mit Chloracetyl in Wechselwirkung gebracht. Es wurde auch unter diesen Umständen eine, mit der im Vorhergehenden beschriebenen vollkommen identische, durch den dem Aceton eigenen Geruch, Löslichkeit in Wasser nach allen Verhältnissen, so wie durch die Verbindung mit saurem schwefligsauren Natron charakterisirte Substanz erhalten, so dass kein Zweifel mehr obwalten kann, dass das Acetylmethyl, ähnlich dem Acetyl- und Propionyläthyl, gebildet wird wie folgt:

$$\left.\begin{matrix}CH_3\\Zn\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\Cl\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\CH_3\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}Cl\\Zn\end{matrix}\right\}$$

Zinkmethyl. Chloracetyl. Acetylmethyl. Chlorzink.

Das bei der Einwirkung von Chloracetyl auf Zinkmethyl gebildete Gas wurde nach Absorption der Kohlensäure, der Spuren von Sauerstoff, welche allenfalls beigemengt sein konnten und des Aetherdampfes, in's Eudiometer gebracht und analysirt.

*) Bei Anwendung von chemisch reinem Holzgeist thut man besser, mehr Jod anzuwenden als in den Lehrbüchern angegeben wird. Ich habe nahezu die theoretische Menge ven Jod genommen.

		Vol., corrigirt bezüglich d. Kalibrirung und des Miniscus	Druck in Metern	Temperatur Grad C.	Reducirtes Vol. auf 0° u. 1 Met. Druck
Angewandtes Gas	feucht	92,7	0,1732	18,7	13,64
Nach Zusatz von Luft	feucht	401,4	0,4827	18,8	175,23
Nach Zusatz von Sauerstoff	feucht	435,5	0,5181	18,1	205,32
Nach der Explosion	feucht	408,7	0,4917	18,5	182,16
Nach Absorption der Kohlensäure		393,6	0,4628	18,8	170,42
Nach Zusatz von Wasserstoff		590,1	0,6555	18,6	362,09
Nach der Explosion		478,7	0,5438	19,6	242,89

Contraction = 23,16 Vol.
Gebildete Kohlens. = 11,54 „
Verbraucht. Sauerst. = 24,23 „

Unter der Voraussetzung, dass der brennbare Theil des Gasgemisches reiner Methylwasserstoff gewesen wäre, hätten auf 23,16 Vol. Contraction 11,58 Vol. Kohlensäure gebildet werden müssen und wären 23,16 Vol. Sauerstoff zur Verbrennung erforderlich gewesen. Die erhaltenen Zahlen stimmen so nahe mit der gemachten Annahme, dass der Schluss, das bei der Reaction gebildete brennbare Gas sei Methylwasserstoff gewesen, gerechtfertigt erscheint.

Es scheint, dass das Auftreten von Methylwasserstoff einer Nebenzersetzung seinen Ursprung verdankt, und mit der Bildung jener mit Wasser nicht mischbaren Substanz zusammenhängt.

Wahrscheinlich bildet sich auch bei der Einwirkung von Chloracetyl und Chlorpropionyl auf Zinkäthyl ein Gas welches mit dem Auftreten jener schwerer flüchtiger Substanzen im Zusammenhange stehen dürfte. Ich vermuthe, dass dieses Gas Aethylwasserstoff sein würde, doch bin ich erst später (bei Darstellung des Acetylmethyls) darauf aufmerksam geworden, und es hat mir an Material gefehlt, um die Versuche zu wiederholen.

Benzoyläthyl.

$$\left.\begin{matrix}C_7H_5O\\C_2H_5\end{matrix}\right\}$$

Bringt man Chlorbenzoyl zu reinem Zinkäthyl (auf eine ätherische Lösung des Letzteren scheint es nicht einzuwirken) so erhält man nach dem Vermischen des Einwirkungsproductes mit Wasser, als obenauf schwimmende Schichte, eine mit Wasser nicht mischbare, gelblich gefärbte Flüssigkeit von angenehmen, an Benzoëäther und die Blüthen der wilden Kastanie erinnerndem Geruche, starkem Lichtbrechungsvermögen, entzündlich und mit leuchtender stark russender Flamme verbrennend. Der Siedepunkt wurde um 117° C. gefunden.

Da jedoch die Substanz nicht vollkommen rein war, wie die im Nachfolgenden angeführten Analysen ersichtlich machen, und einen um etwa 70° C. niedrigeren Siedepunkt hatte, als das von Friedel *) dargestellte, um 2 Aeq. Kohlenstoff und Wasserstoff weniger enthaltende Benzoylmethyl, so wäre der Versuch in grösserem Maasstabe zu wiederholen. Ich hatte nur über eine äusserst geringe Menge von Substanz zu verfügen und konnte somit an eine Reindarstellung nicht denken, doch geht aus den angeführten Analysen zur Genüge hervor, dass unter diesen Umständen Benzoyläthyl gebildet wird.

I. 0,3311 Grm. gaben mit Kupferoxyd und Sauerstoff verbrannt 0,9660 Grm. Kohlensäure und 0,2422 Grm. Wasser.

II. 0,3122 Grm. gaben ebenso 0,9138 Grm. Kohlensäure und 0,2280 Grm. Wasser.

	Gefunden.		Berechnet für
	I.	II.	$C_9H_{10}O$
C	79,56	79,82	80,60
H	8,13	8,11	7,46
O	12,31	12,07	11,94

*) Compt. rend. XLV, 1013.

Aus dieser Untersuchung geht unzweifelhaft hervor, dass durch Wechselwirkung von Chloracetyl und Zinkmethyl, das gewöhnliche Aceton, durch Einwirkung von Chlorpropionyl auf Zinkäthyl Propion gebildet wird.

Die analoge Bildungsweise und die Eigenschaften des Acetyläthyls charakterisiren auch diesen Körper als Keton, ein Gleiches gilt auch vom Benzoyläthyl, und es geht daraus hervor, dass der Begriff der Ketone nicht bloss auf jene Körper, welche aus der Ameisensäure-Reihe hervorgehen, anwendbar ist.

Die Existenz dieses letzteren Körpers ist ein Beweis mehr für die Richtigkeit der Anschauungsweise, vermöge welcher das Benzophenon in die Reihe der wahren Ketone gehört.

Die Siedepunkte der drei ersten Verbindungen, so wie die Siedepunkte der ihnen dem Kohlenstoffgehalte nach zunächst stehenden Ketone deuten auf eine constante Zunahme derselben, um circa 22° C. für einen Zuwachs von CH_2, wie sich aus folgender Zusammenstellung ergibt.

Siedepunkt:

Aceton (Acetylmethyl) C_3H_6O 56,3° C. bei 760 Mm. Kopp; 55°—56° C. bei 729,7 Mm. Freund.

Acetyläthyl C_4H_8O 77,5°—78° C. bei 737,8 Mm. Freund.

Propion (Propionäthyl) $C_5H_{10}O$ 100° C. bei? Mm. Morley; 100°—101° C. bei 737,2 Mm. Freund.

Valerylmethyl? $C_6H_{12}O$ 120° C. bei? Mm. Williamson.

Butyron (Butyrylpropyl?) $C_7H_{14}O$ 144° C. bei? Mm. Chancel.

Die Siedepunkte des grössten Theils der sonst noch als Ketone beschriebenen Verbindungen zeigen so grosse Abweichungen von dieser Regel, dass nur von einer wiederholten Untersuchung dieser Körper und ihrer Darstel-

lung nach der in dieser Abhandlung auseinandergesetzten Weise eine **Aufklärung** über diese Regellosigkeit zu erwarten ist.

XXVII.

Fortsetzung der Beiträge zur nähern Kenntniss des Sauerstoffes.

Von

Prof. C. F. Schönbein in Basel.

Ueber das Verhalten des Sauerstoffes zum Ammoniak unter dem Berührungseinflusse der Oxyde.

Der gewöhnliche Sauerstoff verhält sich bei gewöhnlicher Temperatur völlig gleichgiltig gegen das Ammoniak, während unter den gleichen Umständen der ozonisirte Sauerstoff nicht nur auf den Wasserstoff sondern auch den Stickstoff der besagten Verbindung oxydirend einwirkt und mit demselben Salpetersäure bildet, woher es kommt, dass Ozon mit wässrigem Ammoniak Ammoniaknitrat liefert.

Meinen frühern Versuchen gemäss wird unter dem Einflusse des Platinmohres auch der gewöhnliche Sauerstoff befähigt, die Elemente des Ammoniaks schon in der Kälte zu oxydiren und mit dessen Stickstoff salpetrige Säure zu erzeugen, wie ich auch vor einigen Jahren zeigte, dass fein zertheiltes Kupfer in einem noch höhern Grade das Vermögen besitze, schon bei gewöhnlicher Temperatur O zur Oxydation des Ammoniaks, d. h. zur Bildung der letztgenannten Säure anzuregen. *) Aus nachstehenden Angaben wird erhellen, dass die beiden Oxyde des Kupfers,

---

*) Diess. Journ. LXX, 131.



wie das Metall selbst sich verhalten, d. h. auch sie es vermögen, den gewöhnlichen Sauerstoff gegenüber dem Ammoniak thätig zu machen.

Kupferoxydul. Schon längst weiss man, dass das Kupferoxydul in kaustischem Ammoniak sich löse und diese Flüssigkeit, mit gewöhnlichem Sauerstoffe zusammengebracht, sich rasch bläue, welche Farbenveränderung man natürlich der Oxydation des gelösten Oxydules zu Oxyd zuschrieb und wesshalb die unter diesen Umständen erhaltene blaue Flüssigkeit als eine Lösung von Kupferoxydammoniak angesehen wurde.

Berzelius schon erwähnt, dass, abgeschlossen von der Luft, das reine Kupferoxyd in kaustischem Ammoniak unlöslich ist, beim Zufügen eines Ammoniaksalzes aber sofort eine tiefblaue Flüssigkeit entstehe, aus welcher Thatsache der schwedische Chemiker den Schluss zog, dass das, was man bis dahin als gelöstes Kupferoxydammoniak betrachtet hatte, Auflösungen basischer Kupferdoppelsalze in Ammoniak seien.

Giebt es aber nach dieser Annahme kein Kupferoxydammoniak, so kann diese Verbindung auch nicht aus dem gelösten Kupferoxydulammoniak und reinem Sauerstoff entstehen. Da jedoch die Erfahrung lehrt, dass das Kupferoxydulammoniak in Berührung mit reinstem O sehr rasch tief lasurblau sich färbt, so fragt es sich, welcher Kupferverbindung die besagte Flüssigkeit ihre blaue Färbung verdanke. Die Sache verhält sich einfach so: während der Umwandlung des Kupferoxyduls in Oxyd wird auch ein Theil des Ammoniaks zu Wasser und salpetriger Säure oxydirt, welche letztere mit anderem Ammoniak und dem gebildeten Kupferoxyd zu einem in kaustischem Ammoniak löslichen Doppelsalze sich verbindet.

Ehe ich über diese Nitritbildung näheres angebe, sei noch bemerkt, dass nach meinen Erfahrungen es kein empfindlicheres Reagens auf die salpetrigsauren Salze giebt, als den mit verdünnter SO_3 angesäuerten Jodkaliumkleister, welcher durch die Nitrite augenblicklich auf das tiefste gebläuet wird, auch wenn sie nur spurweise vorhanden sind.

Ich füge noch bei, dass zu den sehr empfindlichen Reagentien auf die Nitrite auch die wässrige Uebermangansäure oder die Lösung ihres Kalisalzes gehört. Für sich allein wirken zwar diese Substanzen nicht aufeinanderein wohl aber augenblicklich bei Anwesenheit einer freien Säure z. B. von SO_3, unter welchen Umständen die Uebermangansäure entfärbt, d. h. zu Manganoxydul reducirt und NO_3 zu NO_5 oxydirt wird. Selbst sehr kleine Mengen eines Nitrites in einer mit SO_3 angesäuerten Lösung enthalten, lassen sich noch an der sofort eintretenden Entfärbung der gelösten Uebermangansäure erkennen.

Schüttelt man in einer litergrossen O-haltigen Flasche einige Gramme fein geriebenen Kupferoxydules mit 30 bis 40 Grammen kaustischen Ammoniaks zusammen, so färbt sich die Flüssigkeit rasch blau und hat die Einwirkung der erwähnten Substanzen aufeinander nur wenige Minuten gedauert, so lässt sich mit Hülfe unseres Reagens schon das Vorhandensein eines Nitrites nachweisen: die blaue Flüssigkeit nämlich, mit verdünnter SO_3 übersäuert, bläut den zugefügten Jodkaliumkleister merklich stark.

Lässt man unter jeweiligem Schütteln die genannten Materien einige Tage lang aufeinander einwirken und erhitzt man dann die bis zur Undurchsichtigkeit tief gebläuete Flüssigkeit mit einigem Kali oder Natron so lange, bis alles Ammoniak verflüchtigt ist, so liefert die durch Filtration vom ausgeschiedenen Kupferoxyd getrennte farblose und bis zur Trockniss abgedampfte Flüssigkeit einen Rückstand, welcher folgende Reactionen zeigt.

1. Mit Kohlenpulver vermengt und erhitzt verpufft er.

2. Mit Schwefelsäure übergossen entbindet er rothbraune Dämpfe, welche Untersalpetersäure sind.

3. Gelöst in Wasser und durch SO_3 übersäuert, entfärbt er zugefügte Uebermangansäure- oder Kalipermanganat-Lösung augenblicklich.

4. Seine wässrige und durch SO_3 übersäuerte Lösung zerstört rasch und reichlichst die Indigotinctur.

5. Die gleiche angesäuerte Lösung bläut augenblicklich den Jodkaliumkleister auf das allertiefste.

6. Die gleiche Lösung vermischt mit einer Eisenoxydu lösung färbt sich sofort tiefbraun.

Diese Reactionen lassen nicht im mindesten dara zweifeln, dass unser Rückstand ein salpetrigsaures Sal enthalte und beweisen somit auch, dass unter dem Ei flusse des Kupferoxydules der neutrale Sauerstoff bestimn wird, schon bei gewöhnlicher Temperatur die Element des Ammoniaks zu Wasser und salpetriger Säure zu ox diren, oder was dasselbe besagt, dass bei der Einwirkun des gewöhnlichen Sauerstoffes auf das in Ammoniak g löste Kupferoxydul salpetrigsaures Kupferoxydammonia entstehe.

Leicht kann man sich von der unter den erwähnte Umständen erfolgenden Nitritbildung auf folgende Wei überzeugen.

Man feuchte Kupferoxydul mit kaustischem Ammonia auf einem Uhrschälchen an und bedecke letzteres mit e nem andern gleichen Schälchen, dessen concave und na unten gerichtete Seite vorher mit Wasser benetzt word Hat man das obere Schälchen auf dem untern nur 10— Minuten liegen lassen, so enthält jenes auf seiner befeu teten Seite schon so viel Ammoniaknitrit, dass einige auf gebrachte Tropfen verdünnten Jodkaliumkleisters b Zufügen verdünnter SO_3 augenblicklich auf das tiefste bläut werden.

Noch einfacher ist folgendes Verfahren, welches halb auch zu einem Collegienversuch benützt werden Man benetze einige Gramme Kupferoxydules mit k schem Ammoniak in einem O-haltigen kleinen Fläsc hänge darin einen mit Wasser befeuchteten Streifen papieres auf und verschliesse das Gefäss. Unter Umständen wird der Papierstreifen schon nach 8— nuten mit so viel Ammoniaknitrit behaftet sein, in stark mit Wasser verdünnte SO_3 getaucht, so das tiefste sich bläuet.

Befeuchtet man grössere Mengen Kupferoxyd starkem kaustischen Ammoniak in einem O-halt fässe, so tritt bald eine schwache Erwärmung de ges ein und kommen weissliche Nebel zum V

welche vom verflüchtigten Ammoniaknitrit herrühren, wie man sich hievon leicht dadurch überzeugt, dass ein vorher mit verdünnter SO_3 getränkter Streifen Ozonpapieres in einer solchen Flasche sofort sich bläuet.

Kupferoxyd. Wie wohl bekannt, nimmt kaustisches Ammoniak bei vollkommenem Ausschluss von O oder atmosphärischer Luft kein Kupferoxyd auf, wie lange auch beide Materien mit einander in Berührung stehen mögen. Anders verhält sich die Sache bei Anwesenheit von Sauerstoff, unter welchen Umständen die Flüssigkeit immer tiefer lasurblau sich färbt.

Lässt man die wässrige Ammoniaklösung unter jeweiligem Schütteln mit dem Kupferoxyd und O längere Zeit z. B. eine Woche hindurch, zusammen stehen, so enthält die Flüssigkeit schon merkliche Mengen Nitrites, färbt sie also, wenn mit verdünnter SO_3 übersäuert, den Jodkaliumkleister sofort auf das tiefste blau und liefert, mit Kali erhitzt und bis zur Trockniss abgedampft, einen Rückstand, der gerade so reagirt, wie der vorhin erwähnte mittelst Kupferoxydul erhaltene.

Diese Thatsachen zeigen, dass die allmähliche Bläuung des mit Kupferoxyd und gewöhnlichem Sauerstoff in Berührung stehenden Ammoniaks mit der Bildung eines Nitrites auf das innigste zusammenhängt und beweisen somit, dass auch das Kupferoxyd diesen Sauerstoff zur Oxydation des Ammoniaks zu bestimmen vermöge. Nicht unbemerkt will ich jedoch lassen, dass die besagte Nitritbildung ungleich langsamer als diejenige von statten geht, welche unter sonst ganz gleichen Umständen durch das Kupferoxydul bewerkstelliget wird.

Kohlensaures Kupferoxyd. Dieses Salz löst sich bekanntlich auch bei völliger Abwesenheit von Sauerstoff oder atmosphärischer Luft ziemlich leicht in kaustischem Ammoniak auf, damit eine tief lasurblau gefärbte Flüssigkeit bildend, welche, mit verdünnter SO_3 übersäuert, selbstverständlich den Jodkaliumkleister nicht zu bläuen vermag. Schüttelt man aber die blaue Lösung nur kurze Zeit mit reinem oder atmosphärischem Sauerstoff zusammen, so enthält dieselbe schon so viel Nitrit, dass sie, wenn mit SO_3

übersäuert, den besagten Kleister sofort deutlich bläuet. Bei längerer Berührung mit O wird die Flüssigkeit immer reicher an Nitrit, so dass sie hievon im Laufe einiger Tage schon sehr merkliche Mengen enthält, falls man dieselbe häufig mit O zusammen schüttelt.

Aus voranstehenden Angaben erhellt, dass selbst das im kohlensauren Doppelsalze gebundene Kupferoxyd noch das Vermögen besitzt, den gewöhnlichen Sauerstoff zur Oxydation des Ammoniaks anzuregen und zwar in einem noch höhern Grade, als es dem freien Kupferoxyde zukommt, wie daraus abzunehmen ist, dass die Lösung des kohlensauren Kupferoxydes in kaustischem Ammoniak unter sonst gleichen Umständen mit gewöhnlichem Sauerstoff merklich rascher Nitrit erzeugt, als diess das mit Ammoniak in Berührung stehende freie Kupferoxyd thut. Möglicher Weise beruht dieser Wirkungsunterschied auf dem einfachen Umstande, dass das gebundene Oxyd im flüssigen, das freie Oxyd im festen Zustande dem vorhandenen Sauerstoff und Ammoniak dargeboten wird.

Die Ergebnisse der bisherigen Untersuchungen über die in voranstehender Mittheilung besprochenen Gegenstände zeigen somit, dass das metallische Kupfer, dessen beide Oxyde, wie auch das kohlensaure Kupferoxyd, das Vermögen besitzen, den neutralen Sauerstoff schon bei gewöhnlicher Temperatur zur Oxydation der Elemente des Ammoniaks zu bestimmen und dadurch die Bildung von salpetriger Säure d. h. eines Nitritkupferdoppelsalzes zu veranlassen, wobei auffallend erscheinen muss, dass unter den erwähnten Umständen der Stickstoff des Ammoniaks immer nur bis zu NO_3 nnd nicht bis zu NO_5 oxydirt wird. Diese Thatsache, für welche ich bis jetzt noch keinen Grund anzugeben wüsste, dürfte für eine künftige Erklärung der sogenannten spontanen Nitrification nicht ohne alle Bedeutung sein und vielleicht darauf hindeuten, dass unter gegebenen Umständen der Bildung eines Nitrates diejenige eines Nitrites vorausgehen möchte.

Wenn die Ergebnisse der neuern Untersuchungen es auch in hohem Grade wahrscheinlich gemacht haben, dass das Ammoniak bei der freiwilligen Salpeterbildung eine

wesentliche Rolle spiele und der Stickstoff desselben hauptsächlich zur Erzeugung der Salpetersäure diene, so sind doch meines Erachtens die nähern Vorgänge, welche bei dieser Nitrification stattfinden, bei weitem noch nicht genau genug erforscht, wesshalb es schon längst in meiner Absicht liegt, die Ermittellung derselben zur Aufgabe einer einlässlichen Untersuchung zu machen, was, wie ich hoffe, auch demnächst geschehen soll.

XXVIII.
Verbindungen von Aluminium mit Metallen.

Nachstehende Verbindungen hat Michel auf Wöhler's Veranlassung dargestellt (Ann. der Chem. u. Pharm. CXV, 102.)

Wolfram-Aluminium. Eisengraues krystallinisches Pulver, unter dem sich lange rhombische Prismen befinden. Sehr hart und spröde. Spec. Gew. = 5,58. Von kalten concentrirten Säuren nicht angreifbar, durch heisse Salpetersäure oxydirt. Heisse Salzsäure löst sie mit dunkelbrauner Farbe. Heisse Natronlauge zieht alles Aluminium aus. Zusammensetzung: Al_4W. Darstellung: durch Zusammenschmelzen von 15 Grm. Wolframsäure mit 30 Grm. Kryolith, 30 Grm. Chlorkalium-Natrium, 15 Grm. Aluminium. Der Regulus wird mit verdünnter Salzsäure behandelt, um das überschüssige Aluminium auszuziehen.

Molybdän-Aluminium. Mikroskopische eisengraue rhombische Prismen, die an der Luft geglüht stahlblau anlaufen, von heisser Salpetersäure und Salzsäure leicht gelöst werden. Zusammensetzung: Al_4Mo. Darstellung: Molybdänsäure wird in Flussäure gelöst, zur Trockne verdampft und mit Kryolith, Aluminium und Chloralkalien wie vorher geschmolzen. Dem Regulus wird zuerst durch Natronlauge

der Aluminiumüberschuss und dann durch Salpetersäure der schwarze Ueberzug von Molybdän entzogen.

Mangan-Aluminium. Dunkelgraues Krystallpulver von mikroskopischen quadratischen Prismen. Spec. Gew. 3,402. Unlöslich in kalter, löslich in heisser concentrirter Salpetersäure, auch in heisser Salzsäure. Verdünnte Natronlauge zieht das Aluminium aus. Zusammensetzung $MnAl_3$. Darstellung: man schmilzt 10 Grm. wasserfreies Manganchlorür mit 15 Grm. Alumin und 30 Grm. Chloralkalien zusammen und legt den Regulus in verdünnte Salzsäure.

Eisen-Aluminium. Wenn 10 Grm. Alumin mit 5 Grm. Eisenchlorür und 20 Grm. Chloralkalien geschmolzen werden, so bildet sich ein krystallinischer Regulus, der leicht in Salzsäure gelöst wird und durch Natronlauge alles Alumin verliert. In sehr verdünnter Salzsäure hinterlässt er eisengraue sechsseitige Prismen, die am nächsten nach der Formel $FeAl_2$ zusammengesetzt, aber nicht constant zu erhalten sind.

Nickel-Aluminium. Grosse zinnweisse Krystallblätter von 3,647 spec. Gew. Nicht löslich in verdünnter, leicht löslich in concentrirter Salzsäure. Giebt beim Erhitzen in Chlorwasserstoffgas das Aluminium ab. Zusammensetzung: $NiAl_6$. Darstellung: 8 Grm. Alumin, 3 Grm. Nickelchlorür und 20 Grm. Chloralkalien werden geschmolzen und das Product mit verdünnter Salzsäure behandelt.

Titan-Aluminium, in quadratischen mikroskopischen Tafeln erhalten, verwandelt sich in erhitztem Chlorwasserstoff unter Feuererscheinung in die Chloride. Zusammensetzung Al_3Ti.

XXIX.
Ueber die Legirungen des Kupfers und Zinks.

Die Ansicht mehrerer Chemiker, dass zwischen diesen beiden Metallen Verbindungen in stöchiometrischen Verhältnissen existiren, theilte auch F. H. Storer bei Beginn seiner Untersuchungen über diesen Gegenstand (*Mem. of the Amer. Acad. Vol. VIII.* Cambridge 1860). Nach Beendigung derselben ist er aber zu dem Resultat gelangt, dass die beiden Metalle nur *isomorphe Mischungen* bilden, welche alle fähig sind zu krystallisiren vom Kupfer mit Spuren von Zink herab bis zu Legirungen, die 30 oder weniger p.C. Kupfer enthalten. Bei dieser Annahme muss der Verf. natürlich von der Ansicht ausgehen, dass Kupfer und Zink demselben Krystallsystem angehören, und zwar dem regulären. Für das Kupfer ist diess auch nicht zweifelhaft, aber für das Zink existirt als Beweismittel dafür nur die Beobachtung von Nicklès, welche G. Rose (s. dies. Journ. LV, 292) bekanntlich angezweifelt hat. Indessen diese Einwürfe Rose's betrachtet der Verf. als nicht stichhaltig und den besten Beleg für den Isomorphismus beider Metalle findet er gerade in seinen eignen Beobachtungen, die constant die Form des Oktaëders nachweisen, wie man auch die Mischungsbestandtheile variirt hatte. Die hexagonale Form des Zinks nach Nöggerath und Rose scheint im Gegentheil dem Verf. verdächtig, da sehr kleine Beimengungen des Zinks nach Cooke (s. dies. Journ. LXXX, 411) dieses Metall zur Ausscheidung in anderer Krystallform z. B. in rhombischen Prismen veranlassen und eine Analyse von Nöggerath's hexagonalen Zinkkrystallen ist nicht angeführt. Für seine Ansicht beruft sich übrigens der Verf. auf G. Rose's jüngste Mittheilung der Krystallform der sogenannten Mengepresse, vorausgesetzt, dass diese wirklich als eine Mischung von Zink und Kupfer sich ausweisen sollten. Den wahren Beweis findet er aber nur in seinen Versuchen, welche das Zusammenschmelzen

in allen möglichen Verhältnissen (bis 26 p.C. Kupfergehalt) bei stets gleicher Krystallform des Schmelzpunkts constatiren*).

Die Darstellung der verschiedenen Legirungen geschah auf folgende Arten. Bei nur geringem Gehalt an Zink wurde letzteres granulirt in das geschmolzene Kupfer eingetragen und zwar in kleinen Mengen und nach jedesmaliger vollständiger Durchrührung. Bei einem Zinkgehalt von 50 p.C. und mehr musste man beide für sich schmelzen und das Zink durch eine kleine Oeffnung in den verschlossenen Tiegel, welcher das Kupfer geschmolzen enthielt, eingiessen; dabei ist solch eine heftige Einwirkung, dass anfangs Kügelchen der geschmolzenen Masse herumgeschleudert werden. Jedesmal wurde die geschmolzene mit einem Seifensteinspatel gut umgerührte Masse so weit erkalten gelassen, bis sie oberflächlich eine Kruste bekommen, dann diese durchbohrt und der noch flüssige Inhalt ausgegossen. Den im Tiegel rückständigen Regulus sägte man durch, und von seinen Wänden entnahm man mittelst eines Hartmeisels die zur Analyse erforderlichen Krystalle. Die Ausgussmassen wurden ebenfalls analysirt. Die Gewichte der dargestellten Legirungen wechselten zwischen 2 und 6 Pfund. Die besten Krystalle bilden sich in den Legirungen mit zwischen 80 und 45 p.C. Kupfer, während die zinkreicheren beim Erkalten leicht teigig werden. Inzwischen krystallisiren noch die Mischungen mit 70 p.C. Zink, und der Verf. zweifelt nicht, dass auch die noch zinkreicheren es thun werden.

Die Krystalle waren sämmtlich langgezogene Oktaëder mit abgerundeten Ecken, parallel der Axe mit einander vereinigt, viele gleichsam in einander geschachtelt, und darum erschienen die Flächen sehr gestreift. Die Krystalle waren desshalb nicht messbar, obwohl einige von ¼ Zoll Länge sich darboten. (Der Verf. giebt im Original Zeichnungen solcher Drusen.) Cr. Calvert und Johnson be-

*) Es scheint jedoch, als ob die besten Beweisstücke nicht gut zu erlangen gewesen, und diese würden Zink mit nur wenigen Procenten Kupfer gewesen sein. D. Red.

schrieben die Legirung gleicher Aequivalente Zink und Kupfer als Prismen, diese sind indess nach dem Verf. nichts anderes als viele an einander gereihte Oktaëder, ähnlich wie sie Salmiak bildet. Daher die fasrige Textur nicht nur dieser, sondern auch aller derjenigen Legirungen deren Kupfergehalt zwischen 58 und 43 p.C. liegt.

Die tabellarische Uebersicht der Resultate von 40 Analysen weist aus, dass der Kupfergehalt, welcher in die Legirung gegeben wurde, mit Berücksichtigung der leichten Verflüchtigung des Zinks, sowohl in den Krystallen wie in der ausgegossenen Masse fast ganz genau wieder und zwar in beiden gleich gross gefunden wurde. Die kleinen Differenzen von 1 p.C. sind wohl Beobachtungsfehler, denn der Verf. bediente sich als Analytiker einer nicht sehr genauen Methode, nämlich das Kupfer aus der rein schwefelsauren Lösung durch Eisen niederzuschlagen und im Wasserstoff geglüht zu wägen. Die Vorsichtsmaassregeln, welche er dabei beobachtete, sind im Original umständlich beschrieben und wir verweisen darauf.

Unter den mannichfachen Legirungen ist eine, die in grossem Maasstabe technische Anwendung findet, das ist Muntz's gelbes Schiffsbekleidungsmetall, auch hämmerbares Messing genannt. Dieses Gemisch zeichnet sich vor allen übrigen durch seinen Bruch aus. Es ist nicht fasrig und krystallinisch, sondern homogen und übertrifft alle anderen Messingarten an Dauerhaftigkeit und leichter Bearbeitbarkeit, muss aber auch mit besonderer Sorgfalt dargestellt werden. Denn seine Zusammensetzung aus 60 p.C. Kupfer und 40 p.C. Zink ist in so nahem Zusammenhang mit jenen Eigenschaften, dass Schwankungen innerhalb weniger Procente der Metalle eine Legirung mit ganz anderen Eigenschaften liefern. Es wird daher bei der Anfertigung dieser Legirung von den Giessern der letzte Antheil Zink allmählich in kleinen Portionen zugesetzt und nach jedem Zusatz eine kleine Probe gegossen, die man auf dem Amboss zerschlägt und auf den Bruch untersucht. Die fragliche Legirung ist gleichmässig, sie mag langsam oder schnell erkaltet sein, sie bedarf aber vor dem Ausguss sehr hoher Temperatur. Sie kann heiss

oder kalt ausgewalzt oder gehämmert werden, ohne zu bersten; während Legirungen mit etwas mehr Kupfergehalt nur bei hoher Temperatur und nur schwierig ohne Kantenrisse walzbar sind.

Die heftige Einwirkung bei der Vereinigung des Zinks und Kupfers in gewissen Verhältnissen, in welcher man natürlicher Weise den Act einer chemischen Verbindung zu sehen geneigt ist, betrachtet der Verf. nicht so. Er kann nicht annehmen, dass aus der Legirung, wenn sie eine chemische Verbindung wäre, das Zink so leicht im Wasserstoffstrom abdestillirt werden könnte, was doch der Fall ist. (Dieser Einwand ist schwerlich stichhaltig, denn das krystallisirte Natriumamalgam verliert sein Quecksilber in der Destillationshitze leicht. D. Red.)

Schliesslich theilt der Verf. eine Anzahl genauer Beobachtungen über die Farbennuancen der untersuchten Legirungen mit, rücksichtlich welcher wir auf das Original verweisen müssen.

XXX.

Ueber die Beimengungen des käuflichen Zinks und den in Säuren unlöslichen Rückstand desselben.

Um die bis jetzt gemachten Angaben über die Unreinigkeiten des käuflichen Zinks und die oft widersprechenden Behauptungen über eine und dieselbe Beimischung zu prüfen, haben Ch. W. Eliot und F. H. Storer eine Anzahl Zinksorten des Handels einer genauen Analyse unterworfen (*Memoirs of the Amer. Acad. of Arts and Scienc. New. Ser. VIII,* 57). Die Verf. sind zu dem Schluss gelangt, dass viele derjenigen Stoffe, welche als eine gemeinhin vorkommende Verunreinigung des Zinks betrachtet werden, nur in wenigen Zinksorten und dann nur zufällig sich

finden, während andere zwar zu den häufiger, aber theilweis in sehr geringer Menge auftretenden Beimengungen zu zählen sind.

Die von den Verf. analysirten Zinksorten des Handels waren:

1. Schlesisches Zink, 2. Belgisches Zink von der Vieille Montagne, 3. New-Jersey-Zink (amerikanisch.) — in Blöcken durch Revere aus Boston erhalten.
4. Pennsylvanisches Zink aus der Manufactur der *Pennsylv.* u. *Lehigh Works*, Bethlehem.
5. Vieille Montagne Zink, wie es die Münze der vereinigten Staaten benutzt.
6. *Zinc pur* von Rousseau *frères* in Paris.
7. Zinkblech aus Berlin, unbekannten Ursprungs.
8.–11. Englische Zinke authentischen Ursp.:
8. aus Wrexham in Nord-Wales.
9. aus d. Königl. Minen, Neath, Glamorganshire.
10. aus Dillwyn u. Co. Hütten, Swansea.
11. aus Vivian's Hütten, Swansea.

Wir wollen die verunreinigenden Metalle in der Reihenfolge besprechen, wie sie die Verf. gewählt haben, und die Methode der Analysen für dieselben dabei anführen. Voran schicken wir eine Tabelle mit den Resultaten der quantitativen Ermittelungen. Die Zahlen unter der Rubrik Sorte des Zinks beziehen sich auf die obige Aufzählung.

Procentiger Gehalt.

Sorte des Zinks.	Kupfer.	Blei.	Eisen.	Cd u. Sn*).	
1.	0	1,46		0,0546	Kein Zinn od. nur unsichere Spuren.
2.	0	0,292		0,0281	Deutl. Flittern, wahrscheinl. Zinn.
3.	0,1298	0,079	0,209	0,4471	Reichliche Zinnflittern, reagirten auf $AuCl_3$.
4.	0	0,000			
5.	0	0,494	0,057	0,0098	Kein Zinn.
6.	0	0,106		0,0406	Schwache Spuren Zinn.
7.	0	1,297	0,0611	0,0178	Deutl. Flittern, wahrscheinl. Zinn.
8.	0	1,192		0,0070	Kein Zinn.
9.	0	0,823		0,0041	Unsichere Spur Zinn.
10.	0	1,661		0,0035	Schwache Spuren Zinn.
11.	0	1,516		0,0285	Deutl. Zinnflittern, reagirten auf $AuCl_3$.

*) Die in dieser Columne aufgeführten Zahlen bezeichnen einen mit Salpetersäure geglühten Rückstand, der mittelst Schwefelwasser-

Blei. Dieses Metall ist wohl eine Beimengung fast aller Zinksorten und nur im pennsylvanischen fand es sich nicht. — Die Bestimmung des Bleis geschah folgendermaassen: Das zu untersuchende Zink wurde in verdünnter mit Bleisulfat gesättigter Schwefelsäure gelöst, welche durch Verdünnung der käuflichen concentrirten mit dem vierfachen (Gewicht oder Volum?) Wasser bereitet und vom Bodensatz abgegossen war. Man wählte diesen Weg, um die Lösung des schwefelsauren Bleioxyds in der Säure zu verhüten, und dass eine solche Säure kein Bleisulfat löst, davon überzeugten sich die Verf. direct. [Aber dass sie nicht die Besorgniss hatten, es möchte eine mit dem Bleisulfat angeschwängerte Säure bei der Digestion mit Zink ihren Bleigehalt als Metall verlieren, ist auffallend. D. Red.] Das nach der Lösung des Zinks ausgeschiedene Blei wurde von dem schwefelsauren Zink durch Abgiessen befreit, mit einigen Tropfen Salpetersäure zur Trockne gedampft und mit der Zinklösung und derselben verdünnten Schwefelsäure gewaschen, schliesslich auf einem gewogenen Filter getrocknet und bestimmt. Auch davon, dass eine Lösung von schwefelsaurem Zinkoxyd kein Bleisulfat löst, hatten sich die Verf. vorher überzeugt.

Zinn und *Cadmium.* Das Filtrat von dem abgeschiedenen Blei wurde mit Schwefelwasserstoff behandelt und der erhaltene Niederschlag mit Salpetersäure geglüht. Dadurch erhielt man ein gelblichbraunes Pulver, mit Ausnahme beim New-Jersey-Zink, welches einen schwarzen Kupferoxyd haltigen Rückstand lieferte. [Diese Thatsache, dass kein Blei in dem Schwefelwasserstoffniederschlag sich fand, bestätigt unsere obige Voraussetzung, dass die bleihaltige Schwefelsäure durch die Digestion mit Zink ihre Schwefelsäure verloren hatte. D. Red.]

---

stoff aus der sauren Lösung gefällt worden war. Seine Menge war so gering, dass das in ihm etwa gemengte Zinn und Cadmium nicht geschieden und auch sonst nicht weiter als vor dem Löthrohr untersucht werden konnte. Das Verhalten vor dem Löthrohr ist hinter der Columne bemerkt.

Kupfer fand sich nur in dem Zink von New-Jersey. Es wurde durch Schwefelwasserstoff niedergeschlagen, auf dem Filter gesammelt und getrocknet, das Filtrat eingeäschert, die Asche mit Schwefelammon befeuchtet und zu dem trocknen CuS gegeben und dieses dann in einem Strom Wasserstoff geglüht und gewogen.

Eisen, welches in allen käuflichen Zinksorten anzutreffen ist, kommt, wie Karsten schon nachgewiesen, durch die Eingussmulden hinein. Die Verf. bestimmten nur an einigen Proben den Eisengehalt und zwar mittelst Chamäleon.

Kohlenstoff, so allgemein verbreitet die Annahme seiner Beimischung ist, findet sich nur zufällig und mechanisch beigemengt und zwar nicht häufig. Um seine Anwesenheit zu constatiren, glühten die Verf. den Rückstand von der Auflösung des Zinks in Säure mit chromsaurem Bleioxyd in einer Röhre, deren Ableitungsrohr in Kalkwasser mündete. Unter den geprüften Proben fanden sich nur im Zink von New-Jersey und in drei der englischen Zinke nachweisbare geringe Spuren Kohle.

Schwefel wurde in allen Zinksorten gefunden, aber so wenig, dass das Schwärzen eines mit essigsaurem Blei getränkten Papiers nur seine Anwesenheit verrieth. Auch musste eine von Chlor und schwefliger Säure, auch von Schwefelsäure völlig freie Salzsäure zur Lösung angewendet werden.

Arsenik ist sehr viel seltener in dem Zink enthalten, als man auf Grund von Prout's Angabe anzunehmen pflegt. Wenn man neuerlich, gestützt auf Proben in Marsh's Apparat, oft Arsenik im Zink gefunden hat, so mag diess nicht selten auf Rechnung der angewandten Schwefelsäure kommen. Gegen diese Täuschung und andere schützten sich die Verf. und fanden mittelst eines modificirten Marsh'schen Apparates beim Durchströmenlassen während einer Stunde Arsen in folgenden Proben: in Zink von Schlesien, Rousseau *frères*, New-Jersey, in einer zweiten Probe pennsylvanischen, in einer anderen nicht; eben so fand sich in einer Probe von Vieille Montagne Arsen, in einer anderen nicht. Ferner enthielten

alle 4 Sorten englischen Zinks Arsen, am meisten das von Vivian.

Zuletzt geben die Verf. die Resultate von Versuchen über die Fällbarkeit des Zinks aus sauren Lösungen durch Schwefelwasserstoff, über welchen Gegenstand neuerdings hin und her gestritten worden ist. Sie weisen nach, dass die Ursache der Fällung stets eine zu grosse Verdünnung ist, gegen welche auch ein merklicher Ueberschuss freier Säure nicht schützt, so wurde z. B. aus einer Chlorzinklösung, die in 10 C.C. 0,2118 Grm. Zinkoxyd enthielt und mit 3 C.C. Salzsäure von 1,1 spec. Gew. versetzt war, nach Zusatz von 500 C.C. Wasser nichts gefällt, wenn dagegen nur 2 C.C. Salzsäure und 500 C.C. Wasser hinzugesetzt wurden, so fiel schon nach 1 Stunde viel Schwefelzink und bei doppelt so grosser Verdünnung war nach 18 Stunden alles Zink niedergeschlagen.

XXXI.
Notizen.

1) *Chinasäure im Kraut der Heidelbeeren.*

Die Beobachtungen über den Zusammenhang des Ericinons mit dem Chloranil (s. dies. Journ. LXXVIII, 236) brachten Zwenger auf den Gedanken, dass in den Pflanzen der Ericineen ein Körper aus der Chinongruppe enthalten sein möge, vielleicht Chinasäure, und diess hat sich durch die von Siebert angestellten Versuche bestätigt (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXV, 108).

Es wurden einige Körbe voll Heidelbeerkraut unter Zusatz von Aetzkalk ausgekocht, die abgepresste Lösung eingedampft und mit Weingeist vermischt. Der entstandene klebrige Niederschlag, in Essigsäure gelöst, gab bei Zusatz von Bleizucker einen Niederschlag von Farbstoffen u. dergl., und das durch Schwefelwasserstoff vom Blei-

überschuss befreite Filtrat lieferte, zum Syrup eingedampft, reichliche Krystalle von chinasaurem Kalk. Diesen reinigte man durch Umrystallisiren, zersetzte ihn duch Schwefelsäure, dampfte das Filtrat ein, löste den Syrup in Weingeist und erhielt beim Verdunsten die bekannten Krystalle der Chinasäure, die mit Schwefelsäure und Braunstein erhitzt Chinon gaben. Das Barytsalz lieferte bei der trocknen Destillation neben Hydrochinon auch Brenzcatechin.

Die völlige Identität der Säure mit Chinasäure wurde durch die Analyse derselben und ihres Kalksalzes festgestellt.

Die Ausbeute aus einigen Körben Heidelbeerkraut betrug über 1 Unze Chinasäure und darnach kann dieselbe ziemlich billig hergestellt werden.

---

2) *Gebromtes Aethylen (Bromvinyl)*

erleidet nach A. W. Hofmann (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXV, 271) von selbst eine Veränderung, wie man sie an Aldehyd beobachtet hat. Eine in einem Glasrohr eingeschmolzene Menge der Flüssigkeit hatte sich über Nacht in eine porcellanartige Masse verwandelt, die vollkommen geruchlos, amorph, unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether war und beim Erhitzen verkohlte. Ihre Zusammensetzung war nach wie vor C_4H_3Br.

Willkührlich hervorbringen liess sich diese Umwandlung nicht, denn oft konnte man die Substanz wochenlang aufbewahren, ohne dass sie ihre Flüssigkeit verlor und dann fand sie sich auf einmal durch und durch fest vor. Wasser ist auch ohne Einfluss dabei.

---

3) *Ueber wasserfreies vierfach-oxalsaures Eisenoxydul.*

T. L. Phipson (*Compt. rend. t. LI*, p. 637) macht darauf aufmerksam, dass das gelbe oxalsaure Eisenoxydul

mit Ferridcyankalium zusammengebracht durch partielle Zersetzung eine sehr schön hellgrüne Farbe giebt, welche vielleicht in der Aquarell- oder in der Oelmalerei Anwendung finden könnte. Dieses grüne Pulver verglimmt wie das gelbe Eisenoxyduloxalat beim Erhitzen an der Luft.

Bekanntlich bildet sich das oxalsaure Eisenoxydul, wenn man zur Lösung des schwefelsauren Eisenoxyduls Oxalsäure in Ueberschuss oder besser eine Lösung von oxalsaurem Ammoniak zusetzt. Der Niederschlag entsteht sogleich, wenn die Flüssigkeit stark geschüttelt wird, oder nach Verlauf einiger Stunden, wenn man sie ruhig stehen lässt. Dieser Niederschlag ist nach dem Verf. wasserfrei; er gab ihm bei der Analyse:

	Gefunden.		Berechnet.
Eisenoxydul	19,35	19,44	20,00
Oxalsäure	80,65	80,56	80,00
	100,00	100,00	100,00

Diese Zahlen entsprechen der Formel $FeO, 4C_2O_3$, d. i. wasserfreies vierfach-oxalsaures Eisenoxydul. [Bisher galt der Niederschlag für $2FeO, 2C_2O_3 + 4HO$. D. Red.]

---

4) *Amylamin und Schwefelkohlenstoff.*

Wenn trocknes Amylamin in ätherische Lösung von Schwefelkohlenstoff gegossen wird, so scheiden sich nach A. W. Hofmann (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXV, 260) bald weisse glänzende Schuppen ab, die in Wasser und Aether unlöslich, in Alkohol leicht löslich sind. Die Krystalle bestehen aus $C_{22}H_{26}N_2S_4 = C_{12}H_{13}NS_4 + C_{10}H_{13}N$, sind also amylsulfocarbaminsaures Amylamin, und ihre Entstehung ist folgende: $2.C_{10}H_{13}N + C_2S_4 = C_{22}H_{26}N_2S_4$.

Wird die Verbindung mit Salzsäure übergossen, so scheidet sich die Amylsulfocarbaminsäure anfänglich als Oel aus, erstarrt aber bald krystallinisch, und die saure Lösung enthält Amylamin. Bringt man die freie Säure mit Amylamin zusammen, so regenerirt sich die ursprüngliche Verbindung.

Bei 100° und nach längerer Zeit bei gewöhnlicher Temperatur zerlegt sich die Verbindung unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff in einen sehr leicht schmelzbaren krystallinischen Körper, welcher vielleicht Diamylsulfocarbamid ist ($C_{22}H_{26}N_2S_4 - 2.HS = C_{22}H_{24}N_2S_2$). Bei der Einwirkung des Schwefelkohlenstoffs auf Phenylamin bildet sich in der That der entsprechende Körper (Diphenylsulfocarbamid) augenblicklich und die vorangehende Bildung eines phenylsulfocarbaminsauren Phenylamins lässt sich nicht einmal constatiren. Die Sulfocarbaminsäure des Amyls ist daher von weit grösserer Beständigkeit als die des Phenyls, wenn man überhaupt die Existenz der letzteren annehmen darf.

---

5) *Zur Bildung des Jodmethylens.*

In der Absicht, aus Jodoform mittelst Jod den Jodkohlenstoff CJ_4 zu erzeugen, erhitzte A. W. Hofmann (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXV, 267) 1 Aeq. Jodoform mit 2 Aeq. Jod in zugeschmolzener Röhre bis 150° C. Die erwartete Zersetzung aber trat nicht ein, vielmehr eine sehr complicirte, welche noch unerklärt bleibt, unter anderen Producten indess das von Buttlerow aus Jodoform und Aethernatron dargestellte Jodmethylen $C_2H_2J_2$ lieferte. Dieses erstarrte bei etwa 0° zu breiten Krystallblättern, liess sich nicht unzersetzt destilliren ausser im Vacuo und hatte überhaupt die Eigenschaften wie sie Buttlerow beschrieben. Es wurde durch Destillation des Röhreninhalts mit Wasser gewonnen, ging als röthliches Oel über und wurde mit Kalilauge entfärbt und über Chlorcalcium entwässert.

Dass bei dem chemischen Process der Bildung des Jodmethylens das zugesetzte Jod keine Rolle spiele, lehrte ein einfacher Versuch, in welchem durch Erhitzen des Jodoforms allein ebenfalls Jodmethylén erhalten wurde und wahrscheinlich gilt dasselbe für Buttlerow's Verfahren in Bezug auf das Aethernatron.

---

6) *Krystallisirte Verbindung von Zinn und Eisen.*

Bei Gelegenheit der Fabrikation des Zinnsalzes (Zinr chlorür) fand Dr. C. Nöllner (Ann. d. Chem. u. Pharn CXV, 233) in dem schwarzen unlöslichen Rückstand, de meist aus Kupfer und Sand bestand, mikroskopische Kry stalle, die in Salz- und Salpetersäure für sich unlöslich, i beiden zusammen leicht löslich waren und nichts als Eise und Zinn enthielten. Sie stimmten in ihren Eigenschafte mit denen von Lassaigne beschriebenen, auf ander Weise erhaltenen Fe_2Sn überein, weichen aber davon i ihrer Zusammensetzung und spec. Gew. wesentlich al Die Analyse führte zu der Formel $FeSn_2$, in 100 Th.:

	Gefunden.	Berechnet.
Fe	19,45	19,45
Sn	80,76	80,55

Das spec. Gew. war = 7,446. Die Krystalle ware nicht bestimmbar, die 1—2 Linien langen Bruchstück zeigten auf den Bruchflächen rechte Winkel. Sie schme zen erst in Weissgluth und werden nach dem Erkalte vom Magnet gezogen, was vor dem Erhitzen nicht statt findet.

Rücksichtlich ihrer Entstehung ist der Verf. der An sicht, dass sie sowohl präexistiren können im geschmol zenen Zinn, als auch durch eine galvanische Einwirkung während der Behandlung mit Salzsäure sich zu bilden vermögen. Fürs erste spricht, dass das geschmolzene Banca-Zinn beim ruhigen Stehen nach dem Abschöpfen der oberen geschmolzenen Schicht einen dickflüssigen mit feinen Nadeln durchwebten Rest von 7,341 spec. Gew hinterlässt.

Fürs zweite lässt sich die Thatsache anführen, das die Krystalle in der salzsauren Flüssigkeit immer da er scheinen, wo das granulirte Zinn mit der gesättigten Lö sung des Zinnchlorürs und etwas frischer Salzsäure i Berührung kommt, wobei sie durch die Wasserstoffent wickelung schwebend erhalten glitzernd in der Flüssigkei herumschwimmen. [Uns scheint jedoch diese Thatsach

weniger zwingend, die Bildung auf nassem Wege darzuthun. D. Red.]

Schliesslich bemerkt der Verf., dass die kalt mit überschüssigem Zinn gesättigte salzsaure Lösung genau die doppelte Menge an Chlorwasserstoffsäure enthält von der, welche zur Bildung von Zinnchlorür erforderlich ist, und dass erst in der Wärme diese zweite Hälfte vom Zinn angegriffen wird.

---

7) *Analyse des Hydromagnesits.*

Dieses bei Sasbach am Kaiserstuhl in Hohlräumen auftretende Mineral bildet nierenförmige, erdige, aufgeplatzte Massen, theils weich, theils hart wie Meerschaum, letztere von geringerer Dichte als erstere.

Die Analyse von P. Meyer (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXV, 129) ausgeführt, ergab in 100 Th. nach Abzug der Gangart:

		Sauerstoff.	
$\dot{Ca}$	2,47	0,706	5 :
$\dot{Mg}$	47,69	19,076	
$\ddot{C}$	45,27	32,943	8 :
$\dot{H}$	4,57	4,062	1 :

entsprechend der Formel $4.(\dot{Mg}\ddot{C}) + \dot{Mg}\dot{H}$, worin etwas Magnesia durch Kalkerde ersetzt ist. Die procentige Zusammensetzung der reinen Verbindung würde sein:

$\dot{Mg}$	50,76
$\ddot{C}$	44,68
$\dot{H}$	4,56

---

8) *Einwirkung des Phosphorsuperchlorids auf Weinsäure.*

Wenn nach W. H. Perkin und B. F. Duppa (*Compt. rend. L.* 441) 1 Th. Weinsäure mit 5 Th. Phosphorchlorid, PCl_5, erhitzt wird, so entweicht Chlorwasserstoff, und wenn dann bei 120° im trocknen Luftstrom das Phosphoroxy-

chlorid abdestillirt ist, enthält der Rückstand in der Rt torte eine in Aether lösliche ölige Substanz. Diese sinl in Wasser unter, löst sich hierauf allmählich und beii Verdampfen bleibt eine weisse Masse, die *Chlormaleïnsäur* zurück. Sie bildet kleine mikroskopische Prismen, lö sich in Alkohol und Wasser leicht, und besteht au $C_8(H_3Cl)O_8$. Die Einwirkung des Phosphorchlorids auf di Weinsäure veranschaulichen sich demnach so:

$$\left.\begin{matrix}C_8H_2O_4\\H_4\end{matrix}\right\}O_8 + PCl_5 = \left.\begin{matrix}C_8HO_4\\H_3\end{matrix}\right\}O_6, PO_2Cl_3 \text{ und } 2HCl.$$

Krystallisirte Weinsäure. — Wasserfreie Weinsäure.

$$\left.\begin{matrix}C_8HO_4\\H_3\end{matrix}\right\}O_6 + 3PCl_5 = C_8(HCl)O_4Cl_2, 3.PO_2Cl_3 \text{ und } 3HCl.$$

Chlormaleylchlorür.

Das Chlormaleylchlorür zersetzt sich mit Wasser i die Chlormaleïnsäure. Die Verf. haben in vorstehende Formeln dem Radical der wasserfreien Weinsäure 1 A Wasserstoff weniger zugetheilt, als dem der krystallisirtei weil das Weinsäureanhydrid zweibasig sei und gut cha rakterisirte Salze bilde.

Die Chlormaleïnsäure ist zweibasig. Ihr saures Kali salz ist krystallinisch, $K, H, C_8(HCl)O_8$, und löslicher al Weinstein. Das neutrale Kalisalz ist ebenfalls krystallisir bar und noch leichter löslich.

Das Silbersalz, durch doppelte Zersetzung aus dem vorigen Salz bereitet, ist weiss und amorph $Ag_2C_8(HCl)O_8$.

---

9) *Darstellung des Chlorkohlenstoffs* C_2Cl_4.

Eine bequemere Art als die gewöhnliche, aus dem Schwefelkohlenstoff und Chlor in der Rothgluth, wenn nämlich Abwesenheit von Sonnenschein die beste Methode aus dem Chloroform unanwendbar macht, ist nach A. W. Hofmann das Verfahren, Schwefelkohlenstoff mittelst Antimonchlorid ($SbCl_5$) in den Chlorkohlenstoff, C_2Cl_4 überzuführen (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXV, 264). Ver mischt man die beiden Flüssigkeiten, so erhitzen sie sich zum Sieden und beim Erkalten scheiden sich Krystalle

von Antimonchlorür und Schwefel ab. Die Lösung enthält Schwefelkohlenstoff, Chlorkohlenstoff und Chlorschwefel, letzterer wahrscheinlich durch eine secundäre Wirkung des Schwefels auf noch unzerlegtes Antimonchlorid entstanden.

Um grössere Mengen zu bereiten, mischt man die beiden Flüssigkeiten in einem Kolben, der mit aufrecht gerichtetem Kühlrohr versehen ist, und zwar am vortheilhaftesten 1 Aeq. CS_2 mit 2 Aeq. $SbCl_5$. Da jedoch die Reaction sehr stürmisch ist, so ist es am besten, wenig Antimonchlorid mit grossem Ueberschuss von Schwefelkohlenstoff zu vermischen und in die siedende Mischung trocknes Chlor einzuleiten. Das Product der Destillation unter 100° wird mit Kalilauge gekocht, um Antimonchlorür, Chlorschwefel und Schwefelkohlenstoff unschädlich zu machen, dann auf gewöhnliche Art gereinigt. Sein Siedepunkt ist 77° C. — Was über 100° destillirt, liefert viel reines Antimonchlorür.

---

10) *Ueber Blutlaugensalzfabrikation.*

Gegen die von R. Hofmann (s. dies. Journ. LXXX, 167) aufgestellte Ansicht, dass das Schwefelcyankalium durch das Eisen unter den bei der Fabrikation des Blutlaugensalzes vorkommenden Verhältnissen nicht zerlegt werde, beruft sich Nöllner (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXV, 238) auf seine früheren Mittheilungen, die leicht durch den Versuch zu controliren sind. Den Grund, dass zwei sich so geradezu widersprechende, Ansichten aufgestellt werden können, findet der Verf. in der Art der Manipulation. Es ist durchaus nicht gleichgiltig, wie man die Schmelze nachher mit Wasser behandelt, und es entstehen je nach einer oder der anderen Behandlungsweise verschiedene Zersetzungen der gleichzeitig vorhandenen wesentlichen Bestandtheile des Cyankaliums, Schwefeleisens und Schwefelkaliums. Ein und dieselbe Schmelze kann das eine Mal so aufgelöst werden, dass die Lösung nur Berlinerblau mit Eisenoxydsalzen liefert, das andere

Mal so, dass sie nur Eisenschwefelcyanid giebt, das Mal so, dass sie Berlinerblau und Eisenschwefel liefert.

Kommt das Cyankalium im Moment der Aufl mit Schwefelkalium zusammen, so regenerirt sich blicklich Rhodankalium, kommt es mit Schwefeleis Berührung, so entsteht Blutlaugensalz. Der Verf. übrigens nicht, wie die Schmelze behandelt werden um das gleichzeitig vorhandene Schwefelkalium u sam zu machen, oder um zu verhüten, dass übe dasselbe in der Schmelze sich bilde.

Der bei der Blutlaugenfabrikation stattfindend gang an Kali ist nach dem Verf. in einer gut eing teten Fabrik nicht so erheblich wie er gewöhnlic schildert wird, und dafür giebt der Verf. Zahlenbeleg dem Betrieb einer Fabrik.

Ueber die Zweckmässigkeit eines Kreidezusatze R. Hofmann nicht einsehen kann, giebt der Ve Erklärung, dass in Gegenwart der kohlenoxydh Flamme das Calciumoxyd reducirt wird und Schwe cium oder basisches Schwefelcalcium entstehe, bei G wart von Eisen auch Schwefeleisen. Uebrigens s Kalkzusatz nur dann nöthig, wenn bei Verarbeitung v schwefelhaltigen Stoffen der Schwefel sich so sehr an dass er vom Eisen allein nicht mehr gebunden w könne. Der vortheilhafte Einfluss des Kreidezusatzes sich daran, dass die sonst grünen Laugen hell ersch

---

11) *Schwefelkohlenstoff im Leuchtgas der Steinkohlen*

Die bekannte Schwefelverbindung im gut gerei Leuchtgas ist nach Vogel nichts anderes als Sch kohlenstoff und deren Gehalt hat A. W. Hofmann d. Chem. u. Pharm. CXV, 293) im Londoner Gas vo und December 1858 und Januar 1860 quantitativ ern indem er das durch Bleizuckerlösung gewaschene G einer zweihalsigen Flasche aus engem Brenner a mend, verbrannte und die Producte in einer Reih

dichtungsgefässen (in Wasser und Ammoniak) auffing. Die Flüssigkeiten wurden zusammen mit Chlor behandelt und mit Barytsalz gefällt.

Es enthielt das Gas im Juli in 100 Cub.-F. (engl.) 0,488 Grm. Schwefel.

Im December und Januar in 100 Cub.-F. (engl.) 0,644 Grm. Schwefel.

Der grössere Gehalt im Winter kommt vielleicht auf Rechnung der gesteigerteren Production; er kann aber auch zufällig durch die Beschaffenheit der Kohlen bedingt sein.

Während Vogel den qualitativen Nachweis durch alkoholische Kalilösung führte, ist nach Hofmann ein weit empfindlicheres Reagens das Triäthylphosphin (s. dies. Journ. LXXVII, 192) in Aether gelöst. Wurde diese Lösung mit 0,8 Cub.-F. Gas behandelt, so war der ganze Kugelapparat mit rubinrothen Krystallen erfüllt.

---

12) *Titrirermittelung des Jods und Broms.*

A. Reimann hat sich durch Versuche überzeugt, dass vermittelst Chlorwasser nicht blos das Jod, sondern auch das Brom neben dem Jod titrirt werden kann, wiewohl zur Erkennung des Endes der Reaction eine nicht ungewöhnliche Uebung gehört (Ann. d. Chem. und Pharm. CXV, 140).

Die Methode beruht auf der Thatsache, dass die blaue oder rosenrothe Färbung, welche das Jod dem Chloroform ertheilt, völlig verschwindet, wenn zu einem in Lösung befindlichen Jodmetall so viel Chlorwasser hinzugefügt wird, dass auf 1 Aeq. Jod 6 Aeq. Chlor kommen ($KJ + 6Cl = KCl + JCl_5$). Befindet sich gleichzeitig ein Brommetall in Lösung, so beginnt von diesem Zeitpunkt an eine neue Reaction, indem bei fernerem Zusatz von Chlorwasser das Chloroform erst gelb, dann orange, dann wieder gelb und schliesslich gelblich weiss wird. In diesem Augenblick ist so viel Chlor verbraucht, dass auf je 1 Aeq. vorhandenen Broms 2 Aeq. Chlor kommen: ($KBr + 2Cl = KCl + BrCl$).

Die gelblich weisse Farbe ist schwer scharf zu beurtheilen und muss wo möglich durch Vergleichung mit einer anderen abgestimmten gelblichen Flüssigkeit controlirt werden. Man kann auch noch mehr Chlor nachmals hinzufügen, dann bildet sich $BrCl_5$ und das Chloroform entfärbt sich vollständig; aber dieser Punkt entzieht sich noch viel mehr der genauen Beobachtung und würde grössere Unzuverlässigkeit in die Methode bringen.

Bei der Ausführung des Verfahrens schüttelt man fortdauernd das Chloroform unter die Lösung und nimmt dann so viel, dass nach dem Schütteln ein haselnussgrosser Tropfen ungelöst bleibt. Die Concentration des Chlorwassers sei so, dass man je nach der Menge zu bestimmender Substanz nicht mehr als 100 C.C. davon verbrauchen müsste.

Die Gleichungen zur Ermittelung der beiden unbekannten Grössen sind:

$$i = \frac{T}{bT'} \cdot a(nt - t_{,}) \text{ und } b = \frac{Br}{2J} \cdot \frac{C}{T'} \cdot a(nt - t_{,}),$$

und in diesen bedeuten die Buchstaben folgendes:

i die gesuchte Quantität Jod.

b die gesuchte Quantität Brom.

T die Anzahl C.C. Chlorwasser, die bis zur ersten Entfärbung verbraucht sind.

C die Anzahl C.C. Chlorwasser, die bis zur zweiten gelblichweissen Färbung verbraucht sind.

a den Jodgehalt in 1 C.C.

t die zur Zerstörung von 1 Cylinder $\ddot{S}$ erforderliche C.C.zahl der Jodlösung.

n die zur Titrirung verbrauchte Cylinderanzahl $\ddot{S}$.

$t_{,}$ die zur Zerstörung der $\ddot{S}$ erforderliche Anzahl C.C. der Jodlösung.

T' die zur Titrirung des Chlorgehalts angewandten C.C. Chlorwasser.

Br und *J* die Aequivalentzahlen des Broms und Jods.

XXXII.
Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium des Geh. Hofrathes, Prof. Dr. R. Fresenius zu Wiesbaden.

I. Ueber den Einfluss von freiem Ammon und von Ammonsalzen auf die Fällung des Nickels, Kobalts, Zinks, Mangans, Eisens und des Urans durch Schwefelammonium.

Von

Dr. R. Fresenius.

Die Mittheilungen A. Terreil's,*) dass Ammon und Ammonsalze die Ausfällung des Mangans, Nickels, Kobalts und Zinks durch Schwefelammonium wesentlich beeinträchtigen, stehen grossentheils in directem Widerspruche mit meinen Erfahrungen und folgeweise mit den Angaben, welche ich in meiner „Anleitung zur quantitativen Analyse“ darüber gemacht habe. Ich betrachtete jene daher von vorn herein mit grossem Misstrauen und fand mich veranlasst, den Gegenstand einer neuen Untersuchung zu unterwerfen, zumal er für die Analyse von grösster Bedeutung ist.

I. Nickel.

Es wurde zunächst eine Lösung von reinem schwefelsauren Nickeloxydul-Kali dargestellt, welche in je 1 C.C. 1 Mgrm. Nickeloxydul enthielt. — Zu den Versuchen dienten 7 kleine Kochfläschchen, welche bis zu einer am Halse befindlichen Marke 50 C.C. fassten. In diese mit 1—7 bezeichneten Fläschchen wurden die zur Verwendung kommenden Flüssigkeiten in folgender Reihenfolge gebracht: Nickellösung, Ammonflüssigkeit (0,96 spec. Gew.), Salmiak-

*) *Compt. rend. 1857 t. XLV, p. 692*, auch Journ. f. prakt. Chem. LXXIII, 481.

lösung (1 Th. Salz, 8 Th. Wasser), Wasser bis fast genu Schwefelammonium (kein freies Ammon enthaltend). Zu letzt wurden noch einige C.C. Wasser zugefügt, um di Kölbchen bis zur Marke zu füllen.

Versuchsreihe A.

Folgende Mengen der Flüssigkeiten kamen in die ve schiedenen Kölbchen:

No.	Nickel-lösung C.C.	Ammon-flüssig-keit C.C.	Salmiak-lösung C.C.	Schwe-felammo-nium farbloses C.C.	Schwe-felammo-nium gel-bes C.C.	Wasser C.C.
I	10	—	—	1	—	39
II	10	—	—	—	1	39
III	10	—	10	1	—	29
IV	10	—	10	—	1	29
V	10	5	10	1	—	24
VI	10	5	10	—	1	24
VII	10	—	39	1	—	0

Die Kölbchen wurden verstopft und blieben 12 Stu den lang an einem mässig warmen Orte stehen. Sie wu den alsdann genau beobachtet, die Flüssigkeit abfiltri ihre Farbe beachtet, dann mit Essigsäure neutralisirt un neuerdings ein wenig Schwefelammonium zugefügt. Di Resultate waren die folgenden:

	Aussehen nach 12 Stunden	Filtrat	Nach Sättigung mit Essigsäure	Nach Versetzen des neutralisirten Filtrats mit Schwefelammonium.
I	Nicht klar, der Niederschlag noch suspendirt.	Hellweingelb klar.	Schwache weissliche Trübung, Spur von Missfarbe.	Schwacher schwärzlicher Schein
II	Ebenso.	Goldgelb klar.	Kaum merkliche schwärzliche Trübung.	Ebenso.

	Aussehen nach 12 Stunden	Filtrat.	Nach Sättigung mit Essigsäure	Nach Versetzen des neutralisirten Filtrats mit Schwefelammonium
III	Klar abgesetzt, *beste* Fällung.	Schwach gelblich klar.	Keine schwärzliche Trübung.	Kein schwärzlicher Schein.
IV	Klar abgesetzt.	Goldgelb, Schwefel abscheidend.	Kein schwärzlicher Schein.	Ebenso.
V	Schlecht abgeschieden.	Schmutzig hellbraun, Schwefel abscheidend.	Stärkere schwärzliche Fällung.	Blasse Tintenfarbe, sichtbarer schwarzer Niederschlag.
VI	Klar abgeschieden.	Dunkelbraun, Schwefel abscheidend.	Starke schwarze Fällung.	starker schwarzer Niederschlag.
VII	Klar abgeschieden.	Farblos, klar.	Ohne schwärzliche Trübung.	Kein schwärzlicher Schein.

Versuchsreihe B.

In jedes Kölbchen kam nur 1 C.C. Nickellösung, entsprechend 1 Mgrm. Nickeloxydul, im Uebrigen wurde jedes grade so beschickt, wie das gleichnamige in A, nur wurde die Wassermenge um je 9 C.C. vermehrt. Man beobachtete:

a) bei der Fällung,
b) nach 3 Stunden,
c) nach 24 Stunden,

No.	Bei der Fällung	Nach 3 Stunden	Nach 24 Stunden
I	Dunkelbraun, klar.	Unverändert.	Unverändert.
II	Ebenso.	dto.	schwärzlich-grün, klar.
III	Etwas heller, schwach trüb.	dto.	Unverändert.
IV	Ebenso.	Beginnende Fällung, suspendirte Flöckchen.	*Gefällt*, Flüssigkeit klar.
V	Graubraun.	Keine Fällung.	Mahagonibraun, klar.
VI	Mahagonibraun, klar.	Unverändert.	Unverändert.
VII	Dunkelgraubraun, trüblich.	Beginnende Fällung, deutlicher als bei IV.	*Gefällt*, Flüssigkeit farblos, klar.

Schlüsse.

Aus diesen Resultaten ergeben sich folgende Schlüsse:

1. Versetzt man eine reine Nickeloxydulsalzlösung mit farblosem oder gelbem Schwefelammonium, so erfolgt die Fällung sehr langsam und stets bleiben Spuren von Nickel gelöst.

2. Salmiak befördert die Fällung in hohem Grade nach Zeitdauer wie Vollständigkeit.

3. Freies Ammon beeinträchtigt auf's Wesentlichste.

4. Am vollständigsten ist die Fällung, wenn Salmiak in genügender Menge, kein freies Ammon, und Schwefelammonium in geringem Ueberschuss zugesetzt wird. Gelbes Schwefelammonium verdient nur in sofern farblo-

;enüber einen gewissen Vorzug, als ein Ueber-desselben weniger nachtheilig ist. (Vergl. B. IV ber B. III.)

Versuchsreihe C.

Nachdem so die Bedingungen zur günstigsten Aus-ng ermittelt waren, untersuchte ich, aus einer wie ssen Flüssigkeitsmenge man unter Einhaltung jener dingungen 1 Mgrm. Nickeloxydul noch ausfällen kann. h wendete dabei etwa das Verhältniss der Lösungen an, elches in B IV sich bewährt hatte, nur vermehrte ich as Schwefelammonium in gewissem Grade mit der Flüs-igkeitsmenge.

Es wurden daher in obiger Reihenfolge gemischt:

a) 1 C.C. Nickellösung, 20 C.C. Salmiaklösung, 78 C.C. Wasser, 1 C.C. gelbliches Schwefelammonium, Verhältniss des NiO zur Flüssigkeitsmasse = 1 : 100000.

b) 1 C.C. Nickellösung, 40 C.C. Salmiaklösung, 157 C.C. Wasser, 2 C.C. gelbliches Schwefelammonium. Verhältniss 1 : 200000.

c) 1 C.C. Nickellösung, 80 C.C. Salmiaklösung, 316 C.C. Wasser, 3 C.C. gelbliches Schwefelammonium. Verhältniss 1 : 400000.

d) ½ C.C. Nickellösung, 80 C.C. Salmiaklösung, 316 C.C. Wasser, 3 C.C. gelbliches Schwefelammonium. Verhältniss 1 : 800000.

Die Kolben waren bis in den Hals gefüllt und wurden an einen mässig warmen Ort gestellt.

Nach 24 Stunden war a) und b) vollständig, c) unvollständig gefällt, d) erschien bräunlich klar. — Nach 48 Stunden waren jedoch auch c) und d) vollständig gefällt. Die Flüssigkeiten waren blass, gelblich klar.

Berücksichtigt man somit die oben ermittelten gün-igsten Fällungsverhältnisse, so lässt sich das Nickel durch chwefelammonium noch aus einer Flüssigkeit ausfällen, nn sie auch nur $\frac{1}{800000}$ an Nickeloxydul enthält, sofern n der Fällung Zeit lässt.

II. Kobalt.

Zu den Versuchen wurde eine Lösung von reinem schwefelsauren Kobaltoxydul verwendet, welche in 1 C.C. 1 Mgrm. Kobaltoxydul enthielt. Jedes Kölbchen erhielt genau soviel von den einzelnen Flüssigkeiten, wie das gleichnamige der entsprechenden Versuchsreihe bei Nickel, auch wurde beim Zusetzen dieselbe Reihenfolge beobachtet. Die Kölbchen blieben verstopft an einem warmen Orte stehen.

Versuchsreihe A.

Jedes Kölbchen enthielt 10 Mgrm. Kobaltoxydul. Nach 12 Stunden war der Inhalt aller 7 Kölbchen gefällt, in den Filtraten von V und VI entstand nach Zusatz von Essigsäure eine schwärzliche Trübung, die sich nach weiterem Zusatz von etwas Schwefelammonium nicht wesentlich änderte; — in den Filtraten aller übrigen Nummern konnte auf angegebene Art Kobalt nicht mehr nachgewiesen werden, es entstanden bei Zusatz von Essigsäure rein weisse Trübungen.

Versuchsreihe B.

Jedes Kölbchen enthielt 1 Mgrm. Kobaltoxydul.

No.	Gleich nach der Fällung	Nach 24 Stunden
I	Braunschwarz, klar.	Unverändert.
II	Ebenso.	Ebenso.
III	Braunschwarz, trüb.	Gefällt, Flüssigkeit farblos.
IV	Ebenso.	Gefällt, Flüssigkeit bräunlichgelb, klar.
V	Braunschwarz, trüber.	Gefällt, Flüssigkeit farblos, klar.
VI	Braunschwarz, klar.	Gefällt, Flüssigkeit bräunlichgelb, klar.
VII	Beginnende Fällung.	Gefällt, (am schnellsten Flüssigkeit farblos, klar.

Schlüsse.

1. Durch Schwefelammonium allein werden sehr verdünnte neutrale reine Kobaltoxydulsalz-Lösungen nicht gefällt, selbst nicht bei längerem Stehen.

2. Salmiak befördert die Fällung nach Zeitdauer wie Vollständigkeit bedeutend.

3. Ammon beeinträchtigt die Vollständigkeit ein wenig, doch nur in ganz geringem Grade.

4. Ob das Schwefelammonium farblos oder gelb, ist für die Ausfällung gleichgiltig.

Versuchsreihe C.

Dieselbe umfasste genau dieselben Versuche wie die gleichnamige Versuchsreihe bei Nickel, nur enthielten die Lösungen statt 1, beziehungsweise $\frac{1}{2}$ Mgrm. Nickeloxydul die gleiche Menge Kobaltoxydul.

Nach 24 Stunden waren a) und b) gut, c) weniger vollständig, d) am unvollständigsten gefällt. Die Flüssigkeiten erschienen schwach bräunlich. Nach 48 Stunden waren auch in c) und d) gut abgeschiedene Niederschläge bemerklich, die Flüssigkeiten erschienen gelblich, mit kaum merklichem Stich ins Bräunliche.

Somit lässt sich unter Berücksichtigung der erforderlichen Bedingungen durch Schwefelammonium das Kobaltoxydul aus Lösungen ausfällen, wenn sie auch nur $\frac{1}{800000}$ enthalten.

III. Zink.

Zu den Versuchen diente eine Lösung von reinem Zinkvitriol, welche im C.C. 1 Mgrm. Zinkoxyd enthielt. Die Versuche wurden wie bei Nickel angestellt. Die angewandten Fällungsmittel waren somit dieselben, wie die der gleichnamigen Kölbchen der entsprechenden Versuchsreihen bei Nickel.



	Versuchsreihe A. 10 Mgrm. Zinkoxyd	Versuchsreihe B, 1 Mgrm. Zi		
	Im Verlauf v. 24 St.	Gleich nach der Fällung.	Nach 6 St.	Nac
I	Blieb lange trüb, erst nach 24 Stunden gefällt.	Trüb.	Gefällt, Flüssigkeit noch trüb.	G Flü
II	Klar, ohne alle Fällung.	Klar.	Klar.	Kl F
III	Schnell gefällt.	Schwach trüb.	Gefällt, Flüssigkeit klar.	(F ke
IV	Etwas verzögert gefällt.	Ebenso.	Noch trüb.	
V	Schnell gefällt.	Trüb.	Gefällt, Niederschlag theilweise noch suspendirt.	
VI	Ebenso.	Ebenso.	Gefällt, Niederschlag in Flocken suspendirt.	
VII	Sehr schnell gefällt.	Schwach trüb.	Gefällt, Flüssigkeit klar.	

Schlüsse.

1. Farbloses Schwefelammonium fällt eine rei trale Zinklösung, aber langsam.

2. Gelbes Schwefelammonium fällt eine reine Zinklösung selbst bei $\frac{1}{5000}$ Gehalt an Zinko nicht.

3. Salmiak befördert die Fällung nach Zeitdauer wie ständigkeit sehr.

4. Freies Ammon bewirkt, dass der Niederschlag etwas ger suspendirt bleibt, ist aber im Uebrigen nicht von chtheiligem Einfluss.

5. Man setze daher bei Zinkfällungen Salmiak zu, id verwende farbloses Schwefelammonium; doch ist, bei nwendung von Salmiak auch gelbes Schwefelammonium ulässig.

Versuchsreihe C.

Die Verhältnisse waren genommen wie bei der gleichnamigen Versuchsreihe bei Nickel. Jede Lösung enthielt 1, beziehungsweise ½ Mgrm. Zinkoxyd.

a) b) c) und d) waren nach 24 Stunden vollständig gefällt; die kleinen Niederschläge hatten sich in weissen Flocken gut abgesetzt.

Somit lässt sich unter Berücksichtigung der ermittelten Bedingungen Zinkoxyd durch Schwefelammonium aus einer Flüssigkeit ausfällen, auch wenn dieselbe nur $\frac{1}{800000}$ enthält.

IV. Mangan.

Man verwendete eine Lösung von schwefelsaurem Manganoxydul, welche im C.C. 1 Mgrm. Manganoxydul enthielt. Die Versuche wurden genau wie bei Nickel ausgeführt.

	Aussehen nach 3 Stunden.	Aussehen nach 12 Stunden.
I	Trübe, ohne bestimmte Abscheidung.	Gefällt, die Flüssigkeit erst in den obern Schichten klar.
II	Ebenso.	



No.	Aussehen nach 3 Stunden.	Aussehen nach 12 S
III	Grösstentheils gefällt, Flüssigkeit schwach trüb.	
IV	Ebenso.	
V	Ebenso, nur etwas heller.	Alle vollständig die Niederschläg fleischroth, die l keiten ganz l
VI	dto.	
VII	Am besten gefällt, die oberen Schichten der Flüssigkeit schon vollkommen klar.	

Versuchsreihe B.

Jedes Kölbchen enthielt 1 Mgrm. Manganoxyd

	Bei d. Fällung.	Nach 6 Stunden.	Nach 24 S
I	Opalisirend.	Unverändert.	Unverä ohne di deste A dung ei dersch
II	Ebenso.	Ebenso.	
III	Trüb.	Grösstentheils gefällt, Flüssigkeit in den obern Schichten klar.	
IV	Fast klar.		
V	Trüb.	Grösstentheils gefällt, die vollständige Klärung noch nicht so weit fortgeschritten.	Alle vol gefällt, c sigkeit klar, farl rein
VI	Ganz klar.		
VII	Stärkste Trübung.		

Um die Verhältnisse, namentlich den Einfluss freien Ammons, und eines grösseren Ueberschusses von Schwefelammonium noch genauer zu studiren, schaltete ich hier noch eine

Versuchsreihe B,

mit ½ C.C. Manganlösung, somit ½ Mgrm. Manganoxydul, ein.

No.	Beschickung in C.C. Manganlösung.	Salmiaklös.	Ammonflüssigk.	Farbl. Schwefelamm.	Gelbes Schwefelamm.	Wasser.	Aussehen nach 12 St.
I	0,5	10		2		37,5	Sehr deutlicher fleischrother Niederschlag.
II	0,5	10			2	37,5	Sehr deutlicher fleischrother Niederschlag, anscheinend etwas mehr als bei I.
III	0,5	10	10	2		27,5	Höchst geringer Niederschlag.
IV	0,5	10	10		2	27,5	Höchst geringer Niederschlag.

Schlüsse.

1. Reines Schwefelammonium schlägt sehr verdünnte Manganlösungen nicht nieder.

2. Salmiak befördert die Fällung nach Zeitdauer wie Vollständigkeit sehr.

3. Ammon bei gleichzeitiger Anwesenheit von Salmiak wirkt zwar nicht erheblich, aber doch erkennbar nachtheilig.

4. Ob das Schwefelammonium farblos oder gelb ist, bleibt sich ziemlich gleich, doch scheint letzteres den Vorzug zu verdienen.

5. Man fälle daher Manganlösungen bei Gegenwart von Salmiak mit gelblichem Schwefelammonium, und vermeide eine grössere Menge freien Ammons.



Versuchsreihe C.

Die Verhältnisse entsprechen denen der gleichnamigen Versuchsreihe bei Nickel. Jede Lösung enthielt 1, beziehungsweise $\frac{1}{2}$ Mgrm. Manganoxydul.

a) und b) zeigten nach 24 Stunden einen geringen Niederschlag, c) war erst nach 48 Stunden so gefällt wie a) und b) nach 24. d) war nach 24 Stunden noch klar, nach 48 Stunden zeigte es wenige nicht sehr deutliche Flöckchen.

Somit lässt sich Manganoxydul unter Einhaltung der ermittelten Bedingungen aus Lösungen noch gut ausfällen, welche $\frac{1}{100000}$ bis $\frac{1}{200000}$ und, wenn man hinlängliche Zeit gestattet, auch noch aus solchen, welche $\frac{1}{400000}$ Manganoxydul enthalten. Die Reaction ist somit bei Mangan nicht ganz so empfindlich wie bei Zink, Nickel und Kobalt, aber die Ausfällung immer noch sehr befriedigend, man gönne ihr nur genügende Zeit.

Bei Ausfällung etwas concentrirterer Manganoxydullösungen mit Schwefelammonium unter Zusatz von Salmiak bemerkte ich wiederholt, dass der zuerst rein fleischrothe Niederschlag bald nach längerer, bald nach kürzerer Zeit, (d. h. erst nach vielen Tagen) sich in einen grünen verwandelte, eine Erscheinung, welche mir neu war. Dieselbe beruht offenbar auf dem Uebergang des hydratischen Schwefelmangans in wasserfreies Sulfür. Sie beginnt an einem Punkte und verbreitet sich allmählich weiter, bis endlich der ganze Niederschlag grün geworden ist. — Auf die Vollständigkeit der Ausfällung ist dieser Uebergang ohne Einfluss.

V. Eisenoxydul.

Es diente eine Lösung von reinem schwefelsauren Eisenoxydul, im C.C. 1 Mgrm. Eisenoxydul enthaltend. Im Uebrigen war das Verfahren wie bei Nickel.

Versuchsreihe A.

Jedes Kölbchen enthielt 10 Mgrm. Eisenoxydul.

	Aussehen nach 3 Stunden.	Aussehen nach 12 Stunden.
	Schwarz, undurchsichtig ohne Abscheidung.	Gefällt, theilweise noch suspendirt, Flüssigkeit klar.
		Noch undurchsichtig schwarz.
	Gefällt, Flüssigkeit farblos, klar.	Alle gefällt, die Flüssigkeit je nach der Farbe des verwendeten Schwefelammoniums farblos oder rein gelb.
	Gefällt, Flüssigkeit noch trüb.	
	Gefällt, Flüssigkeit farblos klar.	
	Gefällt, Flüssigkeit rein gelb, klar.	
II	Gefällt, Flüssigkeit farblos, klar (am schnellsten gefällt.)	

Versuchsreihe B.

Jedes Kölbchen enthielt 1 Mgrm. Eisenoxydul.

I und II waren selbst nach 24 Stunden noch schwärz- undurchsichtig ohne Abscheidung eines Niederschlages, V, VI und VII waren schon nach 3 Stunden gefällt l klar abgesetzt, IV klärte sich etwas langsamer.

Schlüsse.

1. Reines Schwefelammonium, farbloses oder gelbes, llt reine neutrale Eisenoxydullösungen langsam und unllständig.

2. Salmiak befördert die Fällung sehr nach Zeitdauer rie Vollständigkeit.

3. Ammon ist ohne erkennbaren Nachtheil.

4. Ob das Schwefelammonium farblos oder hellgelb, ist gleichgiltig.

Versuchsreihe C.

Verhältnisse wie bei der gleichnamigen Versuchsreihe mit Nickel. Jede Lösung enthielt 1, beziehungsweise $\frac{1}{2}$ Mgrm. Eisenoxydul.

Die Lösungen waren nach 24 Stunden alle gut gefällt, die Flüssigkeiten waren klar und farblos.

Somit lässt sich unter Einhaltung der ermittelten Bedingungen Eisenoxydul durch Schwefelammonium aus einer Lösung gut ausfällen auch wenn dieselbe nur $\frac{1}{800000}$ enthält.

Ein weiterer Versuch lehrte, dass selbst bei $\frac{1}{1600000}$ das Schwefeleisen sich noch ganz schönabschied, aber nicht nach 24, sondern erst nach 48 Stunden.

VI. Eisenoxyd.

Es wurde eine Lösung von reinem neutralen Eisenchlorid angewandt, im C.C. 1 Mgrm. Eisenoxyd enthaltend. Im Uebrigen verfuhr man wie bei Nickel.

Versuchsreihe A.

Jedes Kölbchen enthielt 10 Mgrm. Eisenoxyd.

No.	Aussehen nach 3 Stunden.	Aussehen nach 12 Stunden.
I	Schwarz undurchsichtig.	Unverändert.
II	Grünlich schwarz, undurchsichtig.	Unverändert.
III	Gefällt, Flüssigkeit klar und farblos.	Alle gefällt, die Flüssigkeiten ohne grünlichen Schein, nur IV und VI noch schwach trüb aber rein gelb.
IV	Gefällt, Flüssigkeit gelb und trüb.	
V	Gefällt, Flüssigkeit klar und farblos.	
VI	Gefällt, Flüssigkeit gelb und trüb.	
VII	Gefällt, Flüssigkeit klar und farblos.	

Versuchsreihe B.

Jedes Kölbchen enthielt 1 Mgrm. Eisenoxyd.

No.	Aussehen nach 3 Stunden.	Aussehen nach 12 Stunden.
I	Klar mit grünlichem Schein ohne Fällung.	Unverändert.
II	Schmutzig gelb, milchig trüb.	Schmutzig grün, milchig trüb.
III	Klar, schwacher trüber grünlicher Schein.	Gefällt, Flüssigkeit klar und farblos.
IV	Schmutzig grün, milchig trüb.	Gefällt, Flüssigkeit rein gelb, schwach getrübt.
V	Klar grün, beginnende Fällung.	Wie III.
VI	Schmutzig gelb, trüb, beginnende Fällung.	Gefällt, Flüssigkeit rein gelb, klar.
VII	Klar grünlich, schwache Trübung.	Wie III.
VIII*)	Gefällt, Flüssigkeit farblos, klar, ohne grünlichen Schein.	Gefällt, am besten abgesetzt, Flüssigkeit farblos.

Schlüsse.

1. Reines Schwefelammonium, farbloses oder gelbes, fällt verdünnte Eisenoxydlösungen unvollständig und langsam, oder auch gar nicht.

2. Salmiak befördert die Fällung sehr, nach Zeitdauer wie Vollständigkeit.

3. Freies Ammon ist ohne Nachtheil, eine kleine Menge sogar in sofern von Vortheil, als es die Fällung etwas beschleunigt.

4. Ob man farbloses oder gelbes Schwefelammonium anwendet, ist gleichgiltig.

---

*) Beschickung wie bei VII, nur unter Zusatz eines Tropfens Ammonflüssigkeit.

Versuchsreihe C.

Verhältnisse wie bei der gleichnamigen Versuchsreihe bei Eisenoxydul. Die Resultate waren, wie vorauszusehen, den beim Eisenoxydul erhaltenen gleich.

VII. Uranoxyd.

Zu den Versuchen diente eine Lösung von reinem krystallisirten essigsauren Uranoxyd. Jeder C.C. enthielt 1 Mgrm. Uranoxyd. Die Verhältnisse waren im Uebrigen wie bei Nickel.

Versuchsreihe A.

Jedes Kölbchen enthielt 10 Mgrm. Uranoxyd.

No.	¼ Stunde nach der Fällung.	Nach 3 Stunden.	Nach 12 Stunden.
I	Gefällt, Niederschlag schmutzig gelb, Flüssigkeit fast klar.	Alle gefällt, Flüssigkeiten klar, farblos u. rein gelb.	Niederschlag röthlich gelb.
II	Fast klar, ohne Fällung.		Niederschlag schmutzig gelb.
III	Wie I, Niederschlag stärker u. röthlich gelb.		Niederschlag röthlich braun.
IV	Ebenso.		Niederschlag röthlich gelb.
V	Gefällt, Flüssigkeit klar u. farblos, Niederschlag rothbraun.		Niederschlag rothbraun.
VI	Gefällt, Flüssigkeit klar u. rein gelb, Niederschlag schmutzig gelb.		Niederschlag schmutzig gelb.
VII	Wie III, Niederschlag fast blutroth.		Niederschlag blutroth.

Die nach 12 Stunden abfiltrirten Flüssigkeiten gaben, angesäuert und mit Ferrocyankalium versetzt, alle einen röthlichen Schein.

Versuchsreihe B.

Jedes Kölbchen enthielt 1 Mgrm. Uranoxyd.

Nach der Fällung und auch noch nach 3 Stunden waren alle klar ohne die mindeste Abscheidung. I—VI hatten einen Stich ins Röthliche, VII einen solchen ins Schwärzliche.

Nach 48 Stunden dagegen waren alle gefällt, die Flüssigkeiten ganz klar, farblos, beziehungsweise rein gelb. Die Farbe der Niederschläge war wie bei der Versuchsreihe A. Bei I und II war die Menge des Niederschlages der Schätzung nach am geringsten, bei III und IV etwas grösser, noch bedeutender bei V und VI und am grössten bei VII.

Schlüsse.

1. Die Ausfällung des Uranoxydes aus sehr verdünnten Lösungen erfordert längere Zeit.

2. Die Ausfällung gelingt schon durch reines Schwefelammonium; farbloses scheint etwas rascher zu wirken als gelbes.

3. Salmiak befördert die Fällung nach Zeitdauer wie Vollständigkeit.

4. Freies Ammon neben Salmiak wirkt nicht allein nicht nachtheilig, sondern sogar noch günstig.

5. Die Farbe des Niederschlages ist abhängig von der Anwesenheit und Menge von Salmiak, Ammon und Schwefelammonium. (Der Niederschlag ist bekanntlich kein reines, dem Uranoxyd entsprechendes Schwefeluran, sondern er enthält Schwefel und Uran, Ammonium, Sauerstoff und Wasser [Patera*]).

*) Journ. f. prakt. Chem. LI, 123.
Journ. f. prakt. Chemie LXXII. 5.

Versuchsreihe C.

Verhältnisse wie bei der gleichnamigen Versuchsreihe mit Nickel. Jede Lösung enthielt 1, beziehungsweise $\frac{1}{2}$ Mgrm. Uranoxyd.

a) b) und c) waren nach 24 Stunden gefällt, d) noch gar nicht. In letzterem zeigte sich erst nach 48 Stunden ein geringer Niederschlag.

Somit lässt sich unter Einhaltung der ermittelten Bedingungen Uranoxyd durch Schwefelammonium noch gut ausfällen, wenn die Lösung auch nur $\frac{1}{400000}$ enthält, und, wenn man hinlänglich Zeit gestattet, selbst noch bei grösserer Verdünnung.

Gesammtresultate.

1. Die Metalle der vierten Gruppe lassen sich aus den Lösungen ihrer reinen Salze durch reines Schwefelammonium, mag diess farblos oder gelb sein, weder rasch noch vollständig ausfällen.

2. Anwesenheit einer genügenden Menge Salmiak (oder eines analogen Ammonsalzes) ist die wesentlichste Bedingung einer raschen und vollständigen Ausfällung. Selbst wenn auf 1 Theil Metalloxyd 9000—18000 Th. Salmiak in Lösung sind, wird die Fällung nicht gehindert, sondern nur gefördert. (Diese Thatsache steht somit im directesten Widerspruch mit den Angaben Terreil's.)

3. Freies Ammon muss vermieden werden bei Nickel; es beeinträchtigt kaum die Fällung des Zinks, sehr wenig die des Kobalts, etwas mehr die des Mangans, nicht die des Eisens; es begünstigt etwas die Fällung des Urans.

4. Gelbes (d. h. hellgelbes, nicht rothgelbes) Schwefelammonium ist farblosem gleichwerthig bei Kobalt und Eisen, es wirkt kaum günstiger als farbloses bei Nickel und Mangan; es wirkt etwas weniger günstig als farbloses bei Uran und Zink (aber fast nur in Betreff der Dauer, nicht in Betreff der Vollständigkeit).

5. Zusatz eines allzugrossen Schwefelammonium-Ueberschusses ist stets zu vermeiden, obgleich er bei Gegenwart von Salmiak keinen erheblichen Nachtheil hat.

6. Hat man somit mehrere oder alle Metalle der vierten Gruppe mit Schwefelammonium auszufällen, so mache man die Flüssigkeit, wenn sie es nicht ist, mit Ammon genau neutral, setze, wenn nöthig, noch eine genügende Menge Salmiak zu, versetze sie mit hellgelbem Schwefelammonium in mässigem Ueberschuss und stelle den die gefällte Flüssigkeit enthaltenden, mit Wasser bis zum Hals angefüllten Kolben verstopft 24 (unter besondern Umständen auch wohl 48) Stunden lang an einen warmen Ort.

7. Verfährt man bei den Fällungen in dieser Weise, so sind sie so vollständig, dass sie selbst sehr hohen Anforderungen entsprechen, indem bei einer Verdünnung von 1 Metalloxyd zu 400000 Flüssigkeit alle Glieder der Gruppe gut ausgefällt werden. Dass bei den meisten gute Fällung selbst noch bei weit grösserer Verdünnung erfolgt, haben wir oben gesehen.

II. Analyse eines altrömischen Metallspiegels.

Von

August Souchay.

Von dem Secretär des Vereins für nassauische Alterthumskunde und Geschichtsforschung, Herrn Dr. Rossel, erhielt ich ein Bruchstück eines zu Kleinwinternheim bei Mainz aufgefundenen altrömischen Metallspiegels. Da unsre Kenntniss von den zu Spiegeln benutzten Metalllegirungen der Alten noch keine besonders vollständige ist, so schien es mir von Interesse, die fragliche Legirung einer Analyse zu unterwerfen. Die Resultate derselben theile ich im Folgenden mit.

Das Spiegelmetall war von grauweisser Farbe mit einem Stich ins Röthliche, theilweise mit Grünspan bedeckt. Es wurde von der Feile ziemlich leicht angegriffen und zeigte an den angefeilten Stellen lebhaften Glanz. Die Legirung war unter dem Hammer spröde, ihr Bruch feinkörnig. Auf den Bruchflächen zeigten sich hie und da

Höhlungen, welche mit kleinen runden weissen Metallkügelchen erfüllt waren.

Das spec. Gew. der Legirung war 9,21. Die qualitative Analyse ergab Zinn, Blei und Kupfer.

Zum Behufe der quantitativen Analyse wurde die Legirung mit Salpetersäure behandelt, das ungelöst gebliebene Zinnoxyd mit aller Sorgfalt ausgewaschen und gewogen. Die aus dem Filtrate durch Schwefelwasserstoff gefällten Schwefelmetalle wurden nach dem Auswaschen und Trocknen mit etwas Schwefelpulver gemischt und im Wasserstoffstrom nach H. Rose's Methode geglüht. Man erhielt so Schwefelblei + Kupfersulfür. Nachdem dieselben gewogen waren, behandelte man sie mit Salpetersäure, verdampfte mit Schwefelsäure zur Trockne, filtrirte das schwefelsaure Bleioxyd ab und bestimmte in dem Filtrate das Kupfer durch Ausfällung mit Zink in einer Platinschale. Das Blei ergab sich aus der Differenz, wurde jedoch zur Controle auch durch Wägung des schwefelsauren Bleioxyds bestimmt.

Die Analyse lieferte folgende Resultate:

Zinn	19,05
Blei	17,29
Kupfer	63,39
	99,73

Die Legirung scheint somit durch Zusammenschmelzen von 1 Th. Zinn, 1 Th. Blei und 3 Th. Kupfer, und (da sich Kügelchen der leichter schmelzbaren Metalle in Höhlungen ausgeschieden hatten) nicht eben mit grosser Kunst bereitet worden zu sein.

Allem Anscheine nach rührt das Bruchstück von einem kleinen ordinären Spiegel her, denn die besseren Spiegel wurden wohl in der Regel nur aus Kupfer und Zinn dargestellt.

Von

Czudnowicz.

Im Anschluss an meine frühere Abhandlung (dies. n. LXXX, 16) theile ich die Analysen einiger Ceroxy-erbindungen mit.

Kohlensaures Ceroxydul. Diese Verbindung ist schon Klaproth, Hisinger, Vauquelin und Beringer ysirt worden. Die Resultate weichen jedoch von ein-er sehr ab. Es wurde gefunden:

	Klaproth.	Hisinger.	Vauquelin.	Beringer.
CeO	65	57,9	58	53,309
CO_2	23	42,1	43	21,906
HO	12			24,785

Der Gehalt an Ceroxydul würde sich in diesen An-en noch um Einiges erhöhen, weil diese Chemiker h von der Voraussetzung ausgingen, dass das beim hen erhaltene Oxyd reines Sesquioxyd sei, während es der That Oxydoxydul ist.

Nach meinen Versuchen giebt es nur eine Verbindung s kohlensauren Ceroxyduls, nämlich $\dot{Ce}\ddot{C}+3\dot{H}$, wogegen n doppelt- oder anderthalbfach-kohlensaures Ceroxydul cht besteht. Das kohlensaure Ceroxydul lässt sich in-essen nie ohne eine Beimischung von Ceroxydoxydul-ydrat darstellen; am reinsten erhält man es durch Vechselzersetzung der Lösungen von schwefelsaurem Cer-

lässt das Salz durchsichtige Prismen oder Körner erkennen. Es kann durch Aussüssen mit Wasser vom Ammoniak vollkommen befreit werden, ohne dabei eine weitere als die geringe schon ursprünglich eingetretene Zersetzung zu erleiden. Durch Wärme lässt es sich nicht vom Krystallisationswasser befreien, ohne Kohlensäure zu verlieren und sich höher zu oxydiren. In Wasser oder neutralen Salzlösungen und in doppelt-kohlensauren Alkalien ist es ganz unlöslich.

Wählt man zu seiner Darstellung statt des kohlensauren Ammoniaks einfach- oder doppelt-kohlensaures Natron, so ist der Erfolg ein etwas anderer. Der entstehende, schneeweisse, voluminöse Niederschlag lässt sich anfangs durch Decantiren sehr gut aussüssen, bis das Wasser neutrale Reaction erlangt hat. Bei weiterem Aussüssen nimmt das Waschwasser wieder stark alkalische Reaction an und enthält dann kohlensaures Natron; zugleich verliert der Niederschlag seine schneeweisse Farbe und geräth in einen Zustand feinster Zertheilung, so dass er auch nach Tage langem Stehen sich nicht vollständig absetzt. Er behält übrigens die amorphe, voluminöse Beschaffenheit bei, lässt unter dem Mikroskop nur bei sehr starker Vergrösserung Andeutungen von Krystallen erkennen und ist bedeutend mehr als das aus kohlensaurem Ammoniak dargestellte Salz durch Ceroxydoxydul verunreinigt, was besonders für das aus einfach-kohlensaurem Natron erhaltene kohlensaure Ceroxydul gilt.

Wird das Salz mittelst Chlorwasserstoffsäure zersetzt, so giebt sich die Anwesenheit des Ceroxydoxyduls durch die gelbe Farbe der Lösung und ein geringes Entweichen von Chlor zu erkennen. Die Kohlensäurebestimmungen müssen desshalb immer zu hohe Zahlen geben, und der Wassergehalt, wenn er aus der Differenz berechnet wird, zeigt dann eine entsprechend zu geringe Zahl. Je mehr Ceroxydoxydul das kohlensaure Ceroxydul enthält, um so grösser wird sich der Unterschied des gefundenen Wassergehaltes mit der theoretischen Berechnung ergeben, obwohl das relative Verhältniss von Ceroxydul zu Kohlensäure durch den begangenen Fehler sich als ein nahe

richtiges herausstellen kann, wenn nicht die angeführten Indicien die geringere oder stärkere Beimengung des Ceroxydoxyduls erkennen lassen würden. Dieser Umstand erklärt es, wesshalb auch Beringer stets zu wenig Wasser in seinen Versuchen erhielt.

Wenn daher die Analysen mit dieser Fehlerquelle behaftet sind und auf keine scharfe Genauigkeit Anspruch machen können, so stellen sie doch ausser Zweifel, dass dem völlig unzersetzt gedachten kohlensauren Ceroxydul die Formel $\dot{Ce}\ddot{C} + 3\dot{H}$ zukommt.

Das aus kohlensaurem Ammoniak erhaltene Salz gab folgende Zahlen:

1) 0,3755 Grm. Substanz gaben nach dem Glühen 0,2120 Grm. Ce_3O_4 = 53,800 p.C. CeO.

2) 0,5800 Grm. Substanz hinterliessen nach dem Glühen 0,3245 Grm. Ce_3O_4 = 53,315 p.C. CeO.

3) 1,6345 Grm. Substanz erlitten durch Zersetzung mit Chlorwasserstoffsäure im Kohlensäureapparat einen Verlust von 0,3515 Grm. = 21,505 p.C. CO_2.

	1.	2.	3.	Mittel.	Aequivalent.
CeO	53,800	53,315	—	53,557	0,99
CO_2	—	—	21,505	21,505	0,98
HO	—	—	—	25,938	2,88

Die Formel $\dot{Ce}\ddot{C} + 3\dot{H}$ verlangt:

CeO	54	52,43
CO_2	22	21,36
3HO	27	26,21
	103	100,00

Ein aus doppelt-kohlensaurem Natron erhaltenes kohlensaures Ceroxydul gab im Mittel von 3 Analysen die Zahlen:

		Verhältniss d. Aequivalente.
CeO	55,506	1,03
CO_2	21,095	0,96
HO	23,435	2,60

Man ersieht hieraus, dass sich auch in diesem Falle nur das Salz $\dot{Ce}\ddot{C} + 3\dot{H}$ gebildet hatte, dem jedoch eine schon erheblichere Menge Ceroxydoxydul beigemischt war, als dem aus kohlensaurem Ammoniak erhaltenen.

Um ein viel Bedeutenderes wächst die Menge de Ceroxydoxydul im kohlensauren Ceroxydul an, wenn e aus einfach-kohlensaurem Natron bereitet wird; und ob gleich auch hier kein anderes als das vorhin erwähnt Salz entstehen kann, so lässt das Aequivalentenverhältnis von CeO zu CO_2 zu HO nicht mehr die einfache Beziehun von 1 : 1 : 3 erkennen. Es liess sich ferner auch durc anhaltendes Aussüssen mit Wasser das kohlensaure Natro nicht gänzlich aus der Verbindung entfernen.

Bei den Analysen wurde durch Auslaugen mit Wasse aus dem geglühten Ceroxydoxydul das kohlensaure Natro fortgeschafft und alsdann in Abzug gebracht. Im Mitte dreier Analysen wurde erhalten:

		Aequivalent.
CeO	63,868	1,18
CO_2	20,402	0,93
HO	15,730	1,75

Bernsteinsaures Ceroxydul. Ist nur von Berzeliu (dessen Lehrbuch) als käsiger, weisser Niederschlag be schrieben worden, welcher durch Wechselzersetzung eine Ceroxydullösung mit bernsteinsauren Alkalien entste und in reinem oder mit Bernsteinsäure angesäuerte Wasser schwer löslich, in stärkeren Säuren dagegen leic löslich ist.

Versetzt man die Lösung von schwefelsaurem C oxydul mit einer Lösung von neutralem bernsteinsau Ammoniak, so bildet sich das bernsteinsaure Cerox als ein weisses, krystallinisches Pulver, welches unter Mikroskop beobachtet aus feinen durchsichtigen N besteht. Der Niederschlag verschwindet wieder in s Lösung und ebenso auch bei einem Ueberschuss von steinsaurem Ammoniak, nicht dagegen von übersc zugefügtem schwefelsauren Ceroxydul, und ist in oder neutraler Lösung nur schwer löslich. Das luft Salz hat die Formel $2CeO + C_8H_4O_6 + 3HO$. Bei 10 weicht das Wasser, doch werden die letzten Anthe selben sehr hartnäckig zurückgehalten; bei 150° g die vollständige Entwässerung des Salzes leic verträgt Hitze bis 200°. Durch stärkeres Erhit

las Salz unter Zersetzung stark aufgebläht und bildet eine sehr poröse, sich auseinanderblätternde Masse, aus welcher die Kohle durch heftiges Glühen völlig verbrannt wird.

1) 0,322 Grm. Substanz gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd und Sauerstoffgas 0,2415 Grm. Kohlensäure = 20,454 p.C. Kohlenstoff, und 0,0945 Grm. Wasser = 3,261 p.C. Wasserstoff. — 0,145 Grm. desselben Salzes gaben in einem besonderen Versuche nach dem Glühen 0,070 Grm. Ce_2O_4 = 46,004 p.C. CeO.

2) 0,128 Grm. Substanz hinterliessen nach dem Glühen 0,062 Grm. Ce_2O_4 = 46,158 p.C. CeO.

3) 0,067 Grm. Substanz gaben einen Glührückstand von 0,032 Grm. Ce_2O_4 = 45,522 p.C. CeO.

4) 0,8180 Grm. Substanz erlitten bei 150° einen Verlust von 0,0990 Grm. = 12,102 p.C. HO und hinterliessen nach dem Glühen 0,3920 Grm. Ce_2O_4 = 45,666 p.C. CeO.

Die Formel $2CeO + C_8H_4O_6 + 3HO$ verlangt 11,489 p.C. HO, während 12,102 p.C. HO gefunden wurden.

	Atomgew.	Berechnet.	Gefunden. 1.	2.	3.	4.
2CeO	108	45,957	46,004	46,158	45,522	45,666
8C	48	20,426	20,454			
7H	7	2,978	3,261			
9O	72	30,639				

Weinsaures Ceroxydul. Das Salz ist schon von Berzelius als weisses Pulver beschrieben worden. Die Zusammensetzung ist bisher nicht ermittelt. Des traubensauren Ceroxydul, welches dem weinsauren Salze ganz gleich ist, wird von Beringer Erwähnung gethan.

Setzt man zu einer Lösung von neutralem weinsauren Ammoniak eine Lösung von schwefelsaurem Ceroxydul, so verschwindet der entstehende Niederschlag anfänglich sogleich und wird erst auf Zusatz von mehr Ceroxydulsalz bleibend. Er ist von amorpher, voluminöser Beschaffenheit, leicht löslich in weinsauren Alkalien, so wie in Säuren, fixen Alkalien und Ammoniak; von der Lösung des schwefelsauren Ceroxyduls wird er dagegen nicht gelöst. Lufttrocken enthält das Salz 6 Atome Krystallwasser,

welche bei 100° entweichen; wenig höher erhitzt beginnt schon die Zersetzung, wobei sich das Salz bräunt.

Traubensaures Ceroxydul ist dem weinsauren Salz vollkommen gleich.

Bei der Zersetzung durch Hitze schwärzt sich das Salz anfangs und bildet ein sandiges Pulver, aus welchem bei Luftzutritt die Kohle leicht verglimmt unter Rücklassung von Ceroxydoxydul.

1) 0,306 Grm. weinsaures Ceroxydul verloren bei 100° getrocknet 0,061 Grm. = 19,934 p.C. HO und hinterliessen nach dem Glühen 0,115 Grm. Ce_3O_4 = 35,813 p.C. CeO.

2) 0,348 Grm. weinsaures Ceroxydul verloren bei 100° 0,068 Grm. = 19,540 p.C. HO; der Glührückstand betrug 0,130 Grm. Ce_3O_4 = 35,598 p.C. CeO.

3) 0,277 Grm. traubensaures Ceroxydul verloren bei 100° 0,053 Grm. = 19,134 p.C. HO und gaben nach dem Glühen 0,105 Grm. Ce_3O_4 = 36,122 p.C. CeO.

4) 0,373 Grm. traubensaures Ceroxydul gaben bei 100° getrocknet einen Verlust von 0,071 Grm. = 19,035 p.C. HO und hinterliessen einen Glührückstand von 0,143 Grm. Ce_3O_4 = 36,533 p.C. CeO.

	Atomgew.	Berechnet.	Gefunden.			
			1.	2.	3.	4.
2CeO	108	36,734	35,813	35,598	36,122	36,533
$C_8H_4O_{10}$	132					
6HO	54	18,367	19,934	19,540	19,134	19,035

Die geringen Differenzen zwischen Rechnung und Versuch finden leicht ihre Erklärung, wenn man in Betracht zieht, dass das Salz hartnäckig kleine Mengen des Fällungsmittels zurückhält.

Citronensaures Ceroxydul. Berzelius beschreibt dieses Salz als weisses, in Wasser unlösliches Pulver, welches in einer Ceroxydullösung mit citronensauren Alkalien entsteht, in Citronensäure löslich ist und durch Abdampfen dieser Lösung eine gummiartige Masse hinterlässt, woraus Weingeist so lange Citronensäure auszieht, bis neutrales Salz zurückbleibt.

Wenn man eine Lösung von neutralem citronensaurem Natron allmählich mit einer Lösung von schwefelsaurem

Ceroxydul versetzt, so entsteht ein voluminöser, weisser, anfänglich sogleich wieder verschwindender Niederschlag, der erst auf Zusatz von mehr schwefelsaurem Ceroxydul bleibend wird und nach einigem Stehen krystallinischen Aggregatzustand annimmt. Hatte man noch nicht genügend schwefelsaures Ceroxydul hinzugesetzt, um einen bleibenden Niederschlag zu erhalten, so setzt die klare Lösung dennoch nach einigen Tagen citronensaures Ceroxydul in krystallinischen Krusten ab, was seinen Grund darin hat, dass die Verbindung im krystallinischen Zustand viel weniger löslich als im amorphen ist.

Das Salz ist in Säuren, selbst Citronensäure, und in citronensaurem Natron leicht löslich, in Wasser so gut wie unlöslich. Unter dem Mikroskop erscheint es in zierlichen Krystallen. Die lufttrockne Verbindung hat die Formel $3CeO + C_{12}H_5O_{11} + 7HO$, bei 100° verliert sie 2 At. Wasser, bei 120° beginnt schon die Zersetzung. Höher erhitzt schwärzt sich das Salz allmählich, ein sandiges Pulver hinterlassend, aus welchem bei Luftzutritt leicht alle Kohle unter Rückstand von reinem Ceroxydoxydul verbrennt.

1) 0,532 Grm. lufttrocknes Salz verloren bei 100° 0,023 Grm. = 4,323 p.C. HO und gaben nach dem Glühen 0,235 Grm. Ce_3O_4 = 42,094 p.C. CeO des lufttrocknen Salzes (oder 43,996 p.C. CeO bei 100°).

2) 0,424 Grm. lufttrockne Substanz erlitten bei 100° einen Verlust von 0,019 Grm. = 4,481 p.C. HO und hinterliessen 0,185 Grm. Ce_3O_4 = 41,579 p.C. CeO des lufttrocknen Salzes (oder 43,529 p.C. CeO bei 100°).

	Atomgew.	Berechnet.	Gefunden. 1.	Gefunden. 2.
3CeO	162	41,538	42,094	41,579
$C_{12}H_5O_{11}$	165			
5HO	45			
2HO	18	4,615	4,323	4,481

1) 0,2135 Grm. bei 100° getrocknetes Salz gaben nach dem Glühen 0,0985 Grm. Ce_3O_4 = 43,965 p.C. CeO.

2) 0,2800 Grm. bei 100° getrocknetes Salz gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd 0,1900 Grm. Kohlensäure

= 18,507 p.C. Kohlenstoff und 0,0685 Grm. Wasser = 2,718 p.C. Wasserstoff.

3) 0,1520 Grm. Substanz, bei 100° getrocknet, hinterliessen einen Glührückstand von 0,0700 Grm. Ce_3O_4, entsprechend 43,885 p.C. CeO.

4) 0,2925 Grm. bei 100° getrockneter Substanz gaben bei der Verbrennung 0,1990 Grm. Kohlensäure = 18,555 p.C. Kohlenstoff und 0,0735 Grm. Wasser = 2,792 p.C. Wasserstoff.

5) 0,1105 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes gaben durch Glühen 0,0510 Grm. Ce_3O_4 = 43,982 p.C. CeO.

	Atomgew.	Berechnet.	Gefunden. 1.	2.	3.	4.	5.
3CeO	162	43,548	43,965	—	43,885	—	43,982
12C	72	19,355	—	18,507	—	18,555	—
10H	10	2,688	—	2,718	—	2,792	—
16O	128						

Benzoësaures Ceroxydul. Dasselbe entsteht, wenn man die Lösungen von schwefelsaurem Ceroxydul und benzoësaurem Ammoniak*) mit einander versetzt, worauf es sich nach einigen Augenblicken als krystallinisch körniges Pulver ausscheidet. Es verhält sich dem benzoësauren Lanthanoxyd völlig analog, wird von schwefelsaurem Ceroxydul gelöst, nicht dagegen von überschüssigem benzoësauren Ammoniak, in Wasser ist es schwer löslich, in Säuren leicht löslich. Auf die angegebene Art dargestellt hält es hartnäckig geringe Mengen Schwefelsäure zurück, welche sich nicht durch Auswaschen entfernen lassen. Es hat lufttrocken die Zusammensetzung $CeO + C_{14}H_5O_3 + 2HO$; bei 100° entweicht das Wasser, darüber erhitzt tritt bald Zersetzung ein.

1) 0,165 Grm. Substanz erlitten bei 100° einen Verlust von 0,016 Grm. = 9,697 p.C. HO und ergaben einen Glührückstand von 0,052 Grm. Ce_3O_4 = 30,032 p.C. Ce[illegible]

*) Das benzoësaure Ammoniak, welches zur Darstellung benzoësauren Ceroxyduls, so wie des früher beschriebenen b[illegible] sauren Lanthanoxyds (dies. Journ. LXXX, 41) diente, war vor [illegible]säure bereitet, die durch Zersetzung von Hippursäure [illegible] war.

2) 0,206 Grm. Substanz verloren bei 100° 0,020 Grm. = 9,709 p.C. HO. Das getrocknete Salz gab nach dem Glühen 0,065 Grm. Ce_3O_4, entsprechend 30,068 p.C. CeO.

	Atomgew.	Berechnet.	Gefunden. 1.	2.
CeO	54	29,189	30,032	30,068
$C_{14}H_5O_3$	113			
2HO	18	9,729	9,697	9,709

Hippursaures Ceroxydul. Dieses Salz wird durch Wechselzersetzung der Lösungen von schwefelsaurem Ceroxydul und hippursaurem Ammoniak erhalten. Beim Vermischen beider Lösungen scheidet es sich nach einiger Zeit in Häuten und zu Warzen gruppirten, mikroskopischen Nadeln aus. Es ist in neutraler Lösung schwer löslich, in freien Säuren, selbst Hippursäure, und ebenso in einer Lösung von schwefelsaurem Ceroxydul leicht löslich; freies hippursaures Alkali vermehrt dagegen die Löslichkeit nicht. Das so dargestellte Salz hält stets merkliche Mengen Schwefelsäure zurück, die auch durch langes Auswaschen nicht ganz entfernt werden kann, wesshalb die Analysen stets einen kleinen Ueberschuss an Ceroxydul, über die Rechnung hinaus geben. Lufttrocken hat das Salz die Formel $CeO + C_{18}H_8NO_5 + 3HO$, bei 100° entweicht das Wasser, bei 120° beginnt schon die Zersetzung, wobei das Salz sich bräunt, Geruch ausstösst, stark zusammensintert oder zur harzigen Masse zusammenschmilzt.

1) 0,282 Grm. des Salzes gaben durch Trocknen bei 100° 0,029 Grm. = 10,283 p.C. HO ab und liessen nach dem Glühen 0,066 Grm. Ce_3O_4, entsprechend 22,303 p.C. CeO.

2) 0,560 Grm. Substanz verloren bei 100° 0,057 Grm. = 10,177 p.C. HO und gaben 0,133 Grm. Ce_3O_4 = 22,632 p.C. CeO.

	Atomgew.	Berechnet.	Gefunden. 1.	2.
CeO	54	21,514	22,303	22,632
$C_{18}H_8NO_5$	170			
3HO	27	10,757	10,283	10,177

Essigsaures Ceroxydul. Es wird von Berzelius als in Gruppen von feinen, luftbeständigen Nadeln anschiessendes Salz beschrieben, das in der Hitze schmelzbar ist, worauf

glänzenden Nadeln aus und bi
der Lösung und den Rändern (
glänzende Haut von strahlenartig
willigem Verdunsten über Schw
krystallisirt dasselbe Salz aus.
Formel $CeO + C_4H_3O_3 + HO$; das
ohne Zersetzung des Salzes austr
beginnt schon die Zersetzung; l
Salz zusammen, giebt mit blauer
und lässt leicht kohlefreies Cerox

1) 0,405 Grm. des über Sch
krystallisirten Salzes gaben nach
Ce_3O_4 = 47,037 p.C. CeO.

2) 0,398 Grm. Substanz, auf
hinterliessen 0,199 Grm. Ce_3O_4 =

3) 0,4265 Grm. Substanz, im
und dann über Chlorcalcium
gaben nach dem Glühen 0,2145 Gr

4) 0,5015 Grm. Substanz, er
liessen 0,2465 Grm. Ce_3O_4 = 46,

	Atomgew.	Berechnet.	1.
CeO	54	47,368	47,03
$C_4H_3O_3$	51		
HO	9		

IV. Ueber Reinsch'

begründeten zwei Experten ihr entgegengesetztes Urtheil auf die Anwendung ein und derselben chemischen Prüfungsmethode, — des Reinsch'schen Verfahrens. Dieses ist bekanntlich sehr empfindlich und zuverlässig, wenn man die nöthigen Vorsichtsmaassregeln beobachtet, und der schwarzgraue metallisch glänzende Ueberzug des Kupferblechs ganz charakteristisch, und doch hatten in dem oben erwähnten Fall zwei Chemiker mit Hülfe desselben ein entgegengesetztes Resultat erhalten. So weit man aus den Angaben — wenigstens des Einen derselben — ersehen konnte, war die Substanz, in welcher das Arsen gesucht werden sollte, zuvor mit chlorsaurem Kali in salzsaurer Lösung behandelt worden, und gerade diese Probe hatte nach Reinsch's Verfahren ein negatives Resultat gegeben. Wenn man nicht annehmen will, dass der Expert im letzten Falle durch unvorsichtiges Erhitzen das (von dem andern Chemiker nachgewiesene) Arsen in der Gestalt von Chlorarsen verjagt hatte, — wozu ich nach den vorliegenden unvollständigen Mittheilungen der Zeitungen mich nicht berechtigt sehe, — so muss man doch zugeben, dass bei der Behandlung mit chlorsaurem Kali das Arsen in Arsensäure übergegangen sei.

Obwohl Reinsch, indem er seine Methode beschreibt (s. dies. Journ. XXIV, 244), immer nur von der arsenigen Säure redet, so scheint man doch ohne Weiteres die Eigenschaft der leichten Reducirbarkeit durch Kupfer in salzsaurer Lösung auch auf die Arsensäure übertragen zu haben, und man wird in dieser Voraussetzung beispielsweise durch Angaben analytischer Auctoritäten unterstützt (s. Fresenius' Anleit. zur qualit. Anal. 10. Aufl. §. 132. No. 7). Indessen habe ich mich durch eine grosse Anzahl Versuche davon überzeugt, dass Arsensäure für sich und arsensaure Salze in salzsaurer oder schwefelsaurer Lösung weder in der Kälte nach Monate langem Stehen, noch nach lange Zeit fortgesetztem und in kürzeren oder längeren Intervallen wiederholten Kochen das blanke Kupferblech mit einem grauen Metallspiegel überziehen, sobald die Menge der vorhandenen Arsensäure nicht eine namhafte Grösse ausmacht. Es ist daher nur eine Eigenschaft der

arsenigen Säure, ein blankes Kupferblech sofort mit gra Metallspiegel zu überziehen, wenn sie in salzsaurer sung damit gekocht wird, auch in dem Fall, wo nur äusserst geringe Menge derselben anwesend ist.

Die Versuche, welche ich über die Fällbarkeit Arsens mittelst Kupfer aus Lösungen der Arsensäure gestellt habe, umfassen salzsaure und schwefelsaure lösungen der arsensauren Ammoniak-Magnesia und ar saurer Alkalien, die aus dem Magnesiasalze darges wurden. Ich habe mich des aus stark salmiakhalt Flüssigkeit gefällten und völlig ausgewaschenen Magne salzes desshalb bedient, weil ich vorher die Bemerk gemacht hatte, dass die wenn auch lange Zeit mit sta Salpetersäure gekochte und zur Trockne gedampfte Ar säure und daraus dargestellte Alkalisalze doch noch hebliche Mengen arseniger Säure enthielten. [Experin tatoren, welche etwa in ähnlicher Richtung Versuche zustellen beabsichtigen, verfehle ich nicht darauf aufm sam zu machen, dass das nicht mehr Entwickeln ro Dämpfe kein Zeichen für die vollendete Oxydation wenn man mit grossen Mengen arseniger Säure arbei die syrupsdicke Lösung der Arsensäure scheint den neren prompten Angriff der Salpetersäure zu beeintr tigen.]

Die zu prüfenden Lösungen der reinen arsensa Salze wurden bald mit mehr, bald mit weniger Salzs versetzt, und ich habe bei demjenigen Grade der Ver nung, bei welchem überhaupt kein Beschlag auf Kupferblech eintrat, keinen Unterschied bemerkt, ob wenig oder stark sauer gemacht hatte. Von Einfluss ist die Menge der Säure, wenn man Tage lange Dige nen beabsichtigt, weil dann erhebliche Mengen des Ku gelöst werden und ein vorübergehender Arsenbescl der sich gebildet haben konnte, bald wieder in Lös geht. Davon Ausführlicheres nachher.

Ohne mit dem Detail der einzelnen Versuche zu müden, will ich nur folgende Resultate hervorheben. Lösung (10 C.C.) des Magnesiadoppelsalzes, welche 0,00 Grm. Arsen enthielt, gab nach 9tägiger Digestion

50—60°, während welcher täglich 2—3 Mal eine Zeit lang gekocht wurde, durchaus keine Reaction auf dem Kupfer. Auch nach einmaligem Aufkochen mit schwefliger Säure erschien kein Beschlag; aber Ammoniak fällt nach 24 Stunden aus der Lösung die geringe Menge Magnesiasalz noch aus.

Lösungen, welche respective 0,00406, 0,00609 und 0,01015 Grm. Arsen in Gestalt von Magnesiadoppelsalz enthielten, beschlugen nach wiederholtem Kochen das Kupferblech erst in Verlauf von 72 Stunden, solche mit 0,0203 Grm. nach 48 Stunden, und solche mit 0,1015 nach 16 Stunden, während welcher Zeit ebenfalls wiederholtes Kochen stattgefunden.

In allen diesen Fällen trat der Beschlag auf dem Kupferblech nicht früher ein, als bis die Lösung schon deutlich grün gefärbt war, er war nicht glänzend, wie man es bei der Zerlegung der arsenigen Säure sonst beobachtet, und wenn man dann Salzsäure hinzufügte, verschwand der schwärzliche Anflug von den meisten Blechen. Da, wo er geblieben war, liess sich durch starkes Glühen weder im trocknen Kohlensäurestrom noch im Wasserstoffgas Arsen verflüchtigen; auch gab der die Röhre verlassende Wasserstoff in einer Silbernitratlösung keine schwarze Fällung. Beim Glühen im Kohlensäuregas bildete sich ein schwer flüchtiges weisses Sublimat, welches bei nachherigem Erhitzen in Wasserstoff in einen glänzenden Kupferspiegel sich umwandelte, während gleichzeitig die Silberlösung käsig weiss gefällt wurde. Die Bleche waren vor dem Versuch natürlich gut ausgewaschen.

Ob man den schwärzlichen in Salzsäure löslichen Anflug für ein basisches Kupferchlorür halten muss oder doch für Arsen erklären darf, lasse ich unentschieden. Das Letztere könnte nach dem später Mitzutheilenden wohl möglich sein, aber ich halte es nicht gerade für sehr wahrscheinlich. Directe Versuche mit der höchst geringen Menge haben mir stets negative Resultate für Arsen gegeben, und ich halte daher den Anflug für ein basisches Kupfersalz, denn genau denselben matten schwarzen Ueberzug erhält man, wenn eine verdünnte salzsaure Lö-

sung von reinem Kupferchlorid mit blankem Kupferblech digerirt wird.

Den in Salzsäure unlöslichen schwarzen Beschlag kann man vorläufig als Arsen ansprechen, nur muss man sich anderweitig von seiner Identität damit überzeugen. Denn es ist wohl erklärlich, dass bei so äusserst geringen Mengen Anflug das Glühen im Kohlensäure- oder Wasserstoffstrom mir kein entscheidendes Ergebniss lieferte, weil so viel überschüssiges Kupfer anwesend war, dass die rothe beständige Arsen-Kupferverbindung entstehen konnte, wie schon von Lippert (s. dies. Journ. LXXXI, 172) nachgewiesen ist. Und ich habe mich auch in mehreren Fällen, die beim Glühen ein negatives Resultat gaben, doch von der Anwesenheit des Arsens überzeugt.

Nach den bisherigen Auseinandersetzungen ist es daher sehr gefährlich, einen schwarzen Kupferbeschlag, der aus Arsensäurelösung von solcher Verdünnung, wie ich sie oben anwandte, nach Tage langer Digestion erhalten wurde, für Arsenkupfer zu halten. In 12 Fällen, in denen der Gehalt der Lösung zwischen 0,004 und 0,051 Grm. Arsen (als Magnesiasalz) wechselte, gelang es mir kein Mal, den geringen schwarzen Beschlag unzweifelhaft als arsenhaltig zu constatiren, und nur in 5 Fällen, in denen der Arsengehalt der Lösung zwischen 0,1015 und 0,1776 Grm. betrug und sich nach mehrmaligem Kochen im Verlauf von 16 Stunden der schwache Beschlag gebildet hatte, konnte ich mit den feinsten Reagentien das Arsen sicher nachweisen.

Bei weiteren Versuchen mit immer concentrirteren Lösungen gelangte ich zu dem Resultat, dass erst dann nach wenigen Augenblicken des Kochens ein unzweideutiger metallglänzender Arsenbeschlag eintritt, wenn 50 C.C. Flüssigkeit zwischen 0,4 und 0,5 Grm. Arsen enthalten.

Diese ungebührliche Unempfindlichkeit muss natürlich von [illegible] *Anwendung des Kupfers zum Nachweis des als Arsensäure* [illegible] *handenen Arsens zurückschrecken,* und es scheint mir in Fä[illegible] der gerichtlichen Untersuchung, wo mit chlorsaurem [illegible] die Zerstörung organischer Substanzen bewerkstelligt [illegible] den ist, die Anwendung der Kupferprobe ganz un[illegible]

haft, bevor nicht mit schwefliger Säure die Reduction zu arseniger Säure sicher bewerkstelligt ist. Ich halte aber den Nachweis der Arsensäure durch Kupfer auch noch aus einem anderen Grunde für misslich, weil eine andere Quelle der Täuschung leicht mit unterfliesst.

Schon mehrmals hatte ich die Bemerkung gemacht, dass der schwarze vermeintliche Arsenbeschlag, den ich aus arsenikarmer Lösung erhalten und durch eine längere Digestion in gelinder Wärme reichlicher und deutlicher zu machen wünschte, nach kurzer Zeit verschwunden war sammt dem ganzen Kupferblech. Neu hineingestelltes Blech bekam dann manchmal bald einen schwarzen Anflug, doch in diesem vermochte ich nie Arsen zu erkennen. Auch bei Lösungen mit 0,01 Grm. Arsen begegnete mir diess, und ich suchte daher Aufschluss in directen Versuchen. Entweder nämlich war der schwarze Beschlag nur eine Kupferverbindung gewesen oder das Arsen hatte sich nach seiner Ausscheidung wieder gelöst. Letzteres schien mir wegen der Kürze der Zeit unwahrscheinlich. Die Versuche gaben in der That aber das Resultat, dass das *reine* metallische Arsen in salzsaurer Kupferchloridlösung in gelinder Wärme aus dicken Stücken allmählich, in dünnen Lamellen schneller, aufgenommen wird. Es enthält die Lösung schon nach wenigen Stunden ansehnliche Quantitäten Arsensäure, dagegen von arseniger Säure kaum Spuren. Digerirt man die grüne Lösung in verschlossenem Gefäss (nicht ganz ohne Luft) mit Arsen, so wird sie nach kurzer Zeit am Boden über dem Arsenmetall heller und nachher fast ganz farblos, sie enthält dann das Kupfer fast nur als Chlorür; bei Zutritt neuer Luft wird sie grün und bei Wiederholung des Verschlusses wieder hell; dabei schwindet das Arsen sichtlich. Nach sehr langer Digestion findet sich ausser Arsensäure auch eine namhafte Menge arseniger Säure.

Ob diese verhältnissmässig schnelle Aufnahme des Arsens in die Kupferchloridlösung in Folge der Einwirkung der Luft vor sich geht oder nach der Gleichung $10CuCl, As$ und $5\dot{H} = 5\bar{C}uCl, \overset{\cdot\cdot\cdot}{\ddot{A}}s$ und $5HCl$, ist für die Be-

deutung der Wiederauflösung des Arsens bei Anwendung der Kupferprobe ziemlich gleichgiltig. Es folgt nur daraus, dass die Kupferprobe bei nicht sofort im Kochen erfolgter Metallspiegelablagerung den Experimentator in Unsicherheit lässt und vexirt.

Da man über das Verhalten des Arsens gegen Salzsäure in den Lehrbüchern fast gar keine Angaben findet, so habe ich auch darüber Versuche angestellt, weil ich anfangs glaubte, es sei nur die Salzsäure die Ursache der Lösung des Arsens. Wenn man gewöhnliche Salzsäure, mit 1 Volum Wasser verdünnt, mit spiegelblankem Arsen kocht, so löst sich nichts auf, auch nicht nach zweitägiger Digestion bei etwa 50—60° C. in verstopftem Gefäss.

Wird eine stark saure Auflösung von arsensaurer Ammoniak-Magnesia in zugepfropftem Gefäss mit Arsen ein Paar Tage warm digerirt, so findet sich nachher nicht mehr Arsen in der Lösung als ursprünglich vorhanden war; giebt man aber vorher Kupferchlorid hinzu, so wir das Filtrat vom Ammoniakniederschlag bei nachherige Zusatz von Magnesiamixtur beträchtlich gefällt, und d Niederschlag ist das bekannte Doppelsalz der Arsensäu Nach lange fortgesetzter Digestion finden sich dann a erhebliche Mengen arseniger Säure in der Lösung. die letztere auf Kosten des Luftsauerstoffs oder etwa d die Reaction $6\mathrm{CuCl},\mathrm{As}$ und $3\dot{\mathrm{H}} = 3\mathrm{\bar{C}uCl},\overset{\cdots}{\bar{\mathrm{A}}}\mathrm{s}$ und $3\mathrm{HCl}$ steht, habe ich nicht geprüft. Für die vorliegende Verschwinden des Arsenbeschlags betreffende, Frag nügten die Versuche, wie ich sie oben mittheilte. so verfährt man ja gewöhnlich bei Anwendung der

Dass ich aber nicht versäumt habe, auf völlig heit der zu den Versuchen dienenden Substanzen, lich des Arsens und der Salzsäure zu sehen, bra nicht zu versichern.

XXXIV.
Die acidipathischen Oxydationsagentien.

Von

E. Lenssen.

Anschliessend an die von mir als alkalipathische bezeichneten Oxydationserscheinungen, worüber ich meine Erfahrungen in diesem Journal, LXXXI, 276, niedergelegt habe, wurden in derselben Art und Weise auch die von mir acidipathische genannten Oxydationserscheinungen näher studirt. Hiernach beschäftigt sich die vorliegende Arbeit ausschliesslich mit den Oxydationsprocessen, deren Producte basisch sind, so dass die Oxydation nur in einer sauren Flüssigkeit vorgenommen werden darf.

Die acidipathischen Oxydationsagentien sind die folgenden: Die *Uebermangansäure*, die *Eisenoxydlösung*, die *Chromsäure*. — Diese drei Körper unterscheiden sich nur durch die verschiedene Energie ihrer Wirkungen.

Die Chamäleonlösung ist jedenfalls das kräftigste Oxydationsmittel für die saure Oxydation. Von allen acidipathischen Reductionsmitteln wird die Chamäleonlösung zu *Manganoxydul* reducirt, und mit Hülfe derselben lässt sich die Grenze zwischen acidipathischen und alkalipathischen Reductionsagentien scharf ziehen. Zinnoxydul, schweflige Säure, arsenige Säure, welche alle zu den stark reducirenden alkalipathischen Körpern gezählt werden, sind dennoch nicht im Stande, die Chamäleonlösung Schritt vor Schritt zu Manganoxydul zu reduciren. Es entsteht Manganoxyd, während zugleich noch erhebliche Mengen des Reductionsmittel zugegen sind. Dagegen werden andere reducirend einwirkende Verbindungen wie Kupferoxydul, Eisenoxydul leicht und normal*) durch Chamäleon

*) Wenn die Oxydation gleichen Schritt hält mit dem Zusatz des Oxydationsagens, in der Art, dass ein und dieselbe Zersetzungsgleichung zutrifft für den Oxydationsprocess in seinem ganzen Verlauf, so nenne ich solche Oxydation „*normal*". — „*Anormal*"

oxydirt, obgleich die Reductionskraft dieser letzteren an und für sich eine geringere ist; denn SnO sowohl als SO_2 vermögen auf Fe_2O_3 und CuO in saurer Lösung reducirend einzuwirken.

Die Chamäleonlösung ist eine Verbindung, welche äusserst leicht Sauerstoff abgiebt. Dieselbe ist der Jodlösung an Oxydationsvermögen bei weitem überlegen, wie sich diess daraus ergiebt, dass Chamäleon JH in Jodsäure überführt, während Jod das Manganoxydul keineswegs in Uebermangansäure überführen kann. Dennoch verschwindet diese Oxydationsenergie, sobald man die alkalipathischen Reductionsagentien ins Auge fasst. Schweflige Säure, arsenige Säure, welche durch Jod so leicht oxydirt werden, sind nicht im Stande die Mn_2O_7 zu MnO zu reduciren. — Offenkundiger, wie in den vorgeführten Fällen kann sich der Charakter der Körper nicht aussprechen, und die Eintheilung der Oxydations- und Reductionsagentien in alkalipathische und acidipathische ist eine ganz in der Natur der Körper begründete.

Die *Eisenoxydlösung* ($Fe_2O_3, 3NO_5$ — Fe_2Cl_3) kann nur in einzelnen Fällen als Oxydationsagens benutzt werden, da deren Fähigkeit, Sauerstoff abzugeben, eine beschränkte ist. Aus dem schwach basischen Eisenoxyd wird das stark basische Eisenoxydul.

Die *Chromsäure* zählt zu den stärksten Oxydationsagentien. In sauren Flüssigkeiten geht bei ihrer Reduction die gelbe Farbe in die graugrüne des Chromoxyds über. — Zu beachten ist noch, dass auch die alkalische Chrom-

---

ist eine Oxydation, die in irgend einem Stadium, ausser dem Product der Oxydation noch Antheile des Reductions- und Oxydationsagens unverändert enthält, so z. B. giebt die CrO_3 mit der AsO_3 in alkalischer Lösung, in gewissem Verhältniss gemischt eine Flüssigkeit, welche ausser Cr_2O_3 und AsO_5 auch noch AsO_3 und CrO_3 enthält. Chamäleon und SnO in verdünnter Lösung gemischt bilden eine Flüssigkeit, welche, ausser SnO_2- und MnO-Salz, noch SnO- und Mn_2O_3-Salz enthält. Dass einige Methoden bei Gegenwart lufthaltigen Wassers zu falschen Resultaten führen, ist ein Umstand, der leicht dadurch umgangen werden kann, dass sauerstofffreies Wasser bei den Titrirungen verwendet wird. Desshalb aber eine Methode anormal zu nennen, scheint mir kein Grund vorhanden.

säure eine Reihe von Körpern zu oxydiren vermag. Kupferoxydul, Eisenoxydul reduciren in saurer, so wie in alkalischer Lösung die Chromsäure normal, eine Erscheinung, die sich aber leicht erklärt, wenn man den Charakter der entstehenden Producte in Betracht zieht.

Während CrO_3 in saurer Lösung zu dem dreisäurigen Cr_2O_3 von graugrüner Farbe desoxydirt wird, entsteht in alkalischer Lösung das einbasische Cr_2O_3 von tief smaragdgrüner Farbe, welches die Rolle einer Säure spielt, wie diess bei der Thonerde, dem Eisenoxyd, überhaupt den Oxyden R_2O_3 bekannt ist. Die Chromsäure liefert daher bei der alkalischen Reduction eine schwache Säure das Chromoxyd, und es ist daher die Berechtigung vorhanden, dieselbe zu den acidipathischen und auch zu den alkalipathischen Oxydationsmitteln zu zählen.

Die acidipathischen Reductionsmittel, welche bis dahin bekannt sein dürften, sind: das Eisenoxydul, Kupferoxydul, Quecksilberoxydul, der Jodwasserstoff und Ferrocyanwasserstoff.

1) Das Eisenoxydul kann eben so scharf durch Chamäleon als durch Chromsäure gemessen werden. Es beruhen auf diesen Combinationen die Methoden von Marguerite und von Penny und Schabus.

2) Das Kupferoxydul in Salzsäure gelöst kann durch Chamäleon scharf gemessen werden. Es stützt sich hierauf die Kupferbestimmung von Schwarz und Mohr. Dass Eisenoxydsalze das Kupferoxydul normal oxydiren, zeigte H. Schiff (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXII, 372). Die Chromsäure oxydirt das Kupferoxydul ebenfalls normal. Die Endreaction ist einigermaassen erkenntlich durch die grüne Farbe des chromsauren Kupferoxyds. Man kann das Verschwinden des rothen Chamäleons als Indicator benutzen. — Die sauren Kupferoxydullösungen haben eine äusserst starke Verwandtschaft zum freien Sauerstoff; bei den Titrirungen ist desshalb immer abgekochtes Wasser zum Verdünnen anzuwenden.

3) Quecksilberoxydul. — Die Chromsäure wirkt nicht auf das salpetersaure Quecksilberoxydul ein, da sich sofort chromsaures Quecksilberoxydul ausscheidet. Eisenoxyd-

salze wirken ebenfalls nicht auf das Hg_2O ein. — Die Chamäleonlösung führt das Quecksilberoxydul in Oxyd über. Die Affinität des Hg_2O zum Sauerstoff oder die Begierde des Hg_2O in HgO überzugehen ist eine geringe, namentlich in der Kälte. Oxydirt man das salpetersaure Quecksilberoxydul in concentrirter Lösung, die etwas freie Salpetersäure enthält und auf etwa 70 bis 80° erwärmt ist, mit Hülfe des Chamäleons, so erhält man ganz genau übereinstimmende Resultate, und beim langsamen Eintröpfeln gelingt es, das Hg_2O Schritt vor Schritt zu oxydiren, so dass MnO und HgO entstehen. Als Endreaction tritt die rothe Färbung momentan ein, um aber sogleich einer braunen Fällung von Manganoxyd Platz zu machen, indem in einer salpetersäurehaltigen Flüssigkeit die Uebermangansäure in der Wärme zerfällt.

4) Jodwasserstoffsäure. — Die Zersetzung des Jodwasserstoffs durch die acidipathischen Oxydationsmittel ist *immer eine normale*, wenn eine *hinreichende Quantität einer starken Mineralsäure* (ClH) zugegen ist. In ganz verdünnten Lösungen bei Gegenwart von wenig Säure wird JH nicht oxydirt; ein Beweis, dass das Oxydationsvermögen der acidipathischen Oxydationsagentien durch die Massenwirkung der Säuren erhöht wird. — Die normale Einwirkung des Chamäleons auf JH wurde von Espenschied erwiesen (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXIV, 255). Die normale Einwirkung des Eisenchlorids zeigte C. Mohr (Ann. d. Chem. u. Pharm. CV, 53), diejenige der Chromsäure zeigte Casselmann (Ann. d. Chem. u. Pharm. XCIX, 129).

5) Ferrocyanwasserstoff. — Durch Oxydation geht diese Säure in Ferridcyanwasserstoff über. Letztere Säure ist, als eine Verbindung von Ferrocyan mit Ferrocyanwasserstoff anzusehen, denn $2(H_3Cfy_2) = 3(H_2Cfy) + Cfy$. Das Ferrocyan in dieser Verbindung entsteht durch Oxydation des Ferrocyanwasserstoffs. — Der Process ist also im Grunde derselbe wie bei JH. Hierbei entsteht HO und J, beim $CfyH_2$ dagegen entsteht HO und Cfy, welch letzteres mit einem anderen Theil unzersetzten Ferrocyanwasserstoff sofort zusammentritt und damit Ferridcyanwasserstoff bildet. Die normale Oxydation des Ferrocyan-

wasserstoffs durch Chamäleon wurde von de Haën nachgewiesen. Eisenchlorid kann natürlicherweise nicht oxydirend auf $CfyH_2$ einwirken. — Chromsäure oxydirt in saurer Lösung die Ferrocyanwasserstoffsäure augenblicklich; die Endreaction mit Jodamylon ist jedoch nicht wahrnehmbar, da die Flüssigkeit sich rasch dunkel färbt. Durch Tüpfeln mit Eisenchloridlösung ist die Endreaction sehr sicher bis auf einen Tropfen zu ermitteln.

Anhang I. Unter den Oxydationsagentien bildet die Chromsäure ein Mittelglied, da dieselbe in gewisser Hinsicht zu den alkalipathischen Oxydationsmitteln gezählt werden darf*). Wie oben gezeigt, begründet sich diese Erscheinung in dem Charakter des Chromoxyds, wonach dasselbe die Rolle einer Säure spielt. Die alkalische Chromsäure verhält sich den alkalipathischen Reductionsagentien gegenüber folgendermaassen:

$SO_2, S_2O_2, PO.PO_3, NO_3$ in alkalischer Lösung werden durch die alkalische Chromsäure nicht oxydirt. Manganoxydul, Antimonoxyd und Zinnoxydul werden durch die alkalische Chromsäure mehr oder weniger oxydirt.

a) Schwefelsaures Manganoxydul mit Weinsteinsäure vermischt zeigt ein verschiedenes Verhalten gegen Chromsäure, je nachdem Natron oder kohlensaures Natron zugesetzt wird. Bei Gegenwart von kohlensaurem Natron wirkt Chromsäure nicht auf Manganoxydul, selbst in der Wärme nicht ein; in Aetznatron gelöst findet nach längerem Erhitzen eine Einwirkung statt. Ein höheres Oxyd des Mangans scheidet sich aus.

---

*) Die Chamäleonlösung ist auch hierhin zu stellen, wenn sie in alkalischer Lösung gebraucht wird, und insofern die Uebermangansäure bei der Reduction in Mangansäure übergeht. In der Regel scheidet sich jedoch bei den Oxydationen mit dem alkalischen Chamäleon unlösliches Manganoxyd ab, und es werden desshalb die Oxydationserscheinungen dieses Körpers erst in der folgenden Gruppe abgehandelt, wo die Cohäsion als Factor zur Vermittelung der Oxydation auftritt.

b) Antimonoxyd, in Weinsäure und kohlensaurem Na-
›n oder Aetznatron gelöst, reducirt die Chromsäure theil-
eise schon in der Kälte, namentlich nach längerem Ste-
en. Eine vollständige Oxydation tritt aber sogar beim
;rhitzen nicht ein. Die arsenige Säure verhält sich unter
lenselben Umständen ebenso.

c) Zinnoxydul in alkalischer Lösung wird durch die Chromsäure sofort oxydirt. Die Oxydation geht normal vor sich. Eine gewogene Menge $KO,2CrO_3$ mit einer titrirten alkalischen Zinnoxydullösung im schwachen Ueberschuss versetzt, welch letzterer dann mit titrirter Jodlösung gemessen wurde, gab bei der Berechnung sehr genau die verlangte Menge $KO,2CrO_3$.

Von allen alkalipathischen Reductionsmitteln vermag also nur das Zinnoxydul die alkalische Chromsäure normal zu reduciren.

Anhang II. So wie die Chromsäure zu den alkali
pathischen und auch zu den acidipathischen Oxydations
mitteln gerechnet werden muss, ebenso existiren einig
reducirende Körper, die in alkalischer und auch in saur
Lösung oxydabel sind. Es ist diess eine intermediä
Gruppe, die sich durch die bei ihrer Anwendung ents
henden Oxydationsproducte charakterisirt. — Die Rep
sentanten dieser Gruppe sind: Eisenoxydul und Kup
oxydul. Die Oxydationsproducte dieser Körper sind eig
Art. Eisenoxyd und Kupferoxyd sind basischer und
gleich saurer Natur. Dass Eisenoxyd starken Basen ge
über sich als Säure verhält ist bekannt*); ebenso
das Kupferoxyd in dem Kupferoxydammoniak die
einer Säure.

H. Rose hat (Chem. Centralbl. 1857. 211) zuers
gethan, dass die basischen Oxyde bei einer jeden

*) In Bezug auf die Säurenatur der Oxyde R_2O_3 erinner
die Salze: MgO, Al_2O_3 (Spinell); $2NaO, Ur_2O_3$; $2CaO, Cr_2O_3$; E
$+ 2$ aq.; ZnO, Cr_2O_3, in denen die Oxyde R_2O_3 offenbar al
fungiren. Ferner bekundet sich diess noch durch die F
dass Fe_2O_3 so wie Al_2O_3 aus dem $NaOCO_2$ in der Hitze
CO_2 austreiben.

stoffaufnahme von ihrem basischen Charakter einbüssen und sich dem Säurecharakter immer mehr nähern. Es müssen demgemäss die basischen Oxyde in alkalischer Lösung schon desshalb oxydabel sein, weil sie unter allen Umständen in Producte übergehen, die sich dem Alkali gegenüber als Säuren hinstellen können. — Für die nichtbasischen Desoxydationsagentien JH und $CfyH_2$ kann selbstverständlich dieser Grundsatz keine Anwendung finden.

a) Eisenoxydul ist in alkalischer Lösung ein energisches Desoxydationsmittel. Dem Alkali gegenüber kann die starke Base Eisenoxydul keine Affinitätsäusserung zeigen, hat daher ein grosses Bestreben in Eisenoxyd überzugehen, das dem Alkali gegenüber als Säure fungiren kann. — Das Eisenoxydul in Weinsteinsäure und kohlensaurem Natron gelöst wirkt nicht so energisch reducirend, als wenn Aetznatron vorhanden ist. Im letzteren Fall wird FeO momentan übergeführt durch Jod, Chlor, Brom, Ferridcyankalium, Chromsäure und Wasserstoffhyperoxyd. In verdünnten Lösungen fällt jedoch meist Eisenoxyduloxyd nieder, was sich der ferneren Oxydation entzieht.

b) Kupferoxydul in Ammon gelöst wird sofort oxydirt durch Jod, Brom, Chlor und die alkalische Chromsäure, Ferridcyankalium oxydirt unter Abscheidung von ferrocyanwasserstoffsaurem Kupferoxydul, welches sich einer ferneren Oxydation entzieht. Wasserstoffhyperoxyd oxydirt momentan die ammoniakalische Kupferoxydullösung.

Alle Oxydationserscheinungen, welche ich bis jetzt in den drei Abhandlungen durchgearbeitet habe, unterscheiden sich in drei wohlcharakterisirte Gruppen: alkalipathische — acidipathische — intermediäre — zeigen aber auf der anderen Seite die durchgreifende Analogie: dass nämlich ein jedes Oxydationsagens unter dem Ausfluss zweier chemischen Affinitäten die Einwirkung seinerseits ausübt und zwar:

a) *Die Abgabe des Sauerstoffs.*

zur AsO_3 und durch die Affinität
metall. Durch diese Auffassung ist (
bis dahin verhandelten Oxydationsa
zeichnet. Es giebt nun aber noch
Oxydationsprocessen, welche einem
ausser den chemischen Affinitäten ı
nitäten mitwirken. — Die Cohäsic
die Wärme (und das Licht) spielen
gen bei den Oxydations- und R
dieser Gattung eine Rolle.

**A. Die chemischen Affinitäten, unters
und Elasticitä**

In allen Fällen, wo bei der Ox
Product aus dem Wirkungskreise de
schaften eliminirt wird, findet eine
dation statt. Ist das Product von
agens ausgeschieden worden, so ge
process unter dem Ausfluss nur e
tät. Es wird demgemäss das alkal
das alkalische Silberoxyd oxydirt,
O zum SnO, denn das restirende
Unlöslichkeit dem Spiel der che
ganz entzogen. An die Stelle d
Affinität tritt also hier die Cohäs
Oxydationserscheinungen sonach a
von den bisherigen: sie bilden d

denn die kalische Auflösung der AsO_3 fällt aus der kalischen Kupferoxydlösung das gelbe Kupferoxydul, dagegen vermögen die ammoniakalischen Lösungen keineswegs das Kupferoxyd zu reduciren, denn es kann sich bei Gegenwart von NH_3 bekanntlich kein Cu_2O ausscheiden, es kann also auch die Cohäsion nicht zur Geltung kommen. Die Kupferoxydlösung ist übrigens das einzige Oxydationsagens, durch welches der Effect der Cohäsionskraft schlagend erwiesen werden kann. Die im Folgenden zu beschreibenden Oxydationen können selbstverständlich nicht mehr den Grundsätzen des Systems angepasst werden, denn die Cohäsion unterstützt die Oxydation derartig, dass die Action der chemischen Affinitäten zuweilen ganz überflügelt wird. Es gelingt daher mit Hülfe der Cohäsion viele Körper in saurer Lösung zu oxydiren, welche ihrer Natur gemäss durch die chemische Affinität allein nur in alkalischer Lösung normal zu oxydiren sind.

Die Eintheilung in die alkalische und saure Oxydation muss jedoch auch in diesem Gebiet beibehalten werden. Für die alkalische Oxydation ist verwendbar:

Die alkalische Kupferoxydlösung.
Die alkalische Silberoxydlösung.
Die alkalische Bleioxydlösung.
Die alkalische Wismuthoxydlösung.
Das alkalische übermangansaure Kali.

I. Die alkalische Kupferoxydlösung, erhalten durch Auflösen von Kupfervitriol in Weinsäure und Aetznatron, übt ihre Wirkung als Oxydationsagens unter Ausscheidung von Kupferoxydul aus.

SO_2 — PO_3 — PO — NO_3 — SbO_3 wirken nicht ein auf das alkalische Kupferoxyd, auch bei Siedhitze nicht. Arsenige Säure fällt das Kupferoxydul nur in der Siedhitze. Bei Gegenwart von kohlensaurem Natron, an Stelle des Aetznatron, findet gar keine Einwirkung statt.

Unterschweflige Säure wirkt auf die selbst heisse Kupferoxydlösung nicht ein. In einer ammoniakalischen Kupferlösung oder in einer kohlensauren alkalischen Lösung wirkt die unterschweflige Säure reducirend, jedoch nur bei Siedhitze und nach langer Einwirkung. Kupfer-

oxydul wird hierbei nicht gefällt, die Flüssigkeit wird aber wasserhell. Das Kupferoxydul befindet sich hier in einer eigenthümlichen sehr stabilen Doppelverbindung, in welcher seine Eigenschaften theilweise maskirt sind, insofern Aetznatron erst nach längerem Sieden dieses Doppelsalz zersetzt.

Die alkalische Zinnoxydullösung wirkt energisch auf das alkalische Kupferoxyd. Die Zersetzungserscheinungen sind in diesem Journal, LXXIX, 90, beschrieben. Das Eisenoxydul in Weinsäure und kohlensaurem Natron oder Aetznatron gelöst, wird durch die alkalische Kupferoxydlösung kalt gefällt. Der missfarbige Niederschlag enthält Kupferoxydul, Eisenoxydul und Eisenoxyd. Bei Siedhitze ist die Einwirkung lebhafter. Aus einer kochenden alkalischen Kupferlösung fällt Eisenoxydul einen bräunlichen Niederschlag, der Eisenoxyd und Kupferoxydul zu gleichen Aequivalenten enthält. Ammoniak zieht aus diesem Niederschlag Kupferoxydul. Säuren, sogar Essigsäure, zersetzen diesen Niederschlag. Die heisse Lösung des weinsauren Eisenoxyduls in Aetznatron wird durch Kupferoxyd-Natronlösung als schwarzes Eisenoxydoxydul gefällt, was mit Kupferoxydul gemischt ist. Mit dem Zusatz von mehr Kupferlösung gelingt die völlige Oxydation des Eisenoxyduls zuletzt vollständig.

Manganoxydul in Weinsäure und Aetznatron gelöst entfärbt das alkalische Kupferoxyd. Beim Erhitzen fällt ein gelber Niederschlag, wahrscheinlich eine Verbindung von Kupferoxydul mit einem höheren Oxyd des Mangans nieder. Ammoniak und Essigsäure zersetzen die Verbindung. Wird zu einer siedenden alkalischen Manganlösung tropfenweise die Kupferlösung gesetzt, so fällt zuerst ein bräunlich carmoisinfarbiger Niederschlag, der durch ferneren Zusatz von Kupferlösung immer dunkler zuletzt braunschwarz wird. — Bei Gegenwart von kohlensaurem Natron an Stelle des Aetznatrons wirkt Manganoxydul nicht auf Kupferoxyd.

Vergleicht man das Verhalten der alkalischen Kupferoxydlösung, welche Aetznatron enthält, mit derjenigen, welche Ammon enthält unter ganz denselben Verhältnissen

so wird man ein Maass bekommen für die Wirkung der Cohäsion; denn bei einer ammoniakalischen Kupferlösung kann die Cohäsion keine Rolle spielen, dagegen kann eine Reduction leicht durch das Verschwinden der lasurblauen Farbe des Kupferoxydammoniaks erkannt werden.

	$CuO+NaO$.	$CuO+NH_3$.
1. AsO_3	wirkt reducirend	wirkt nicht ein.
2. SnO	wirkt reducirend	wirkt nicht ein.
3. FeO	wirkt reducirend	wirkt reducirend ein.
4. MnO	wirkt reducirend	wirkt nicht ein.

Bei 1, 2 und 4 ist es demnach allein die Cohäsion, welche den Oxydationsprocess einleitet.

II. Die alkalische Silberoxydlösung kann nur mit Hülfe von Ammoniak dargestellt werden, denn Weinsäure verhindert die Fällung des Silberoxyds durch Natron und kohlensaures Natron nicht. Das Silberoxyd wird aus einer alkalischen Lösung als Oxydul oder Metall gefällt. Die Versuche wurden mit einer Lösung angestellt, die Aetznatron und Ammon enthielt. Für sich allein wurde diese Lösung beim Erhitzen nicht gefällt.

SO_2, S_2O_2, NO_3 und SbO_3 reduciren die Silberlösung selbst in der Hitze nicht.

Arsenige Säure fällt schon bei gelindem Erhitzen Silberoxydul. Phosphorige Säure und unterphosphorige Säure fällen erst nach längerem Sieden metallisches Silber.

Manganoxydul fällt in Weinsäure und Ammon gelöst schwarzes Silberoxydul in Verbindung mit Manganoxyd.

Eisenoxydul fällt Silberoxydul in Verbindung mit Eisenoxyd.

Zinnoxydul fällt Silberoxydul in Verbindung mit Zinnsäure.

Kupferoxydul fällt metallisches Silber.

III. Die alkalische Bleioxydlösung wird erhalten durch Auflösung von Bleioxydhydrat in starker Aetznatronlauge. Die Reduction findet Statt unter Abscheidung von schwarzem Bleisuboxyd, zuweilen auch von metallischem Blei.

SO_2, S_2O_2, AsO_3, PO, PO_3, NO_3, SbO_3, MnO, Cu_2O wirken selbst bei Siedhitze nicht reducirend auf die alkalische Bleilösung.

Eisenoxydul in Weinsäure und Natronlauge gelöst reducirt in ganz gelinder Wärme das Bleioxydnatron. Bleisuboxyd in Verbindung mit Eisenoxyd fällt als grauschwarzes Pulver nieder. Ist das Eisenoxydul überschüssig, so fällt auch FeO mit nieder. In Säuren löst sich der Niederschlag zu PbO- und FeO-Salzen.

Zinnoxydul reducirt in Natron gelöst eben so leicht das Bleioxydnatron. Ueberschuss von Zinnoxydul fällt metallisches Blei; umgekehrt fällt Bleisuboxyd nieder.

IV. Die alkalische Wismuthoxydlösung wurde erhalten durch Auflösen des Oxyds in Weinsäure und Salzsäure und langsames Eintragen dieser Lösung in concentrirte kaustische Natronlauge.

SO_2, S_2O_2, PO_3, PO, NO_3, SbO_3, MnO, Cu_2O, AsO_3 sind ohne Einwirkung auf das alkalische Wismuthoxyd.

Eisenoxydul in Weinsäure und Aetznatron gelöst reducirt schon in gelinder Wärme unter Abscheidung von Wismuthoxydul, was frei von Eisen ist. In verdünnten Lösungen fällt erst nach längerem Stehen das Oxydul.

Zinnoxydul reducirt kalt schon das alkalische Wismuthoxyd. Der entstehende Niederschlag ist frei von Zinnsäure *).

*) In diesem Journal, LXX, 463, findet sich eine Ansicht über die Constitution des Indigblaus ausgesprochen, welche sich auf folgende Deductionen begründet. Das Indigblau wird durch FeO und SnO reducirt, wird dagegen durch SO_2 und AsO_3 nicht reducirt. Da BiO_3 und CrO_3 durch FeO und SnO auch reducirt, durch SO_2 und AsO_3 aber nicht oder nur in unerheblichen Mengen reducirt werden, so ist BiO_3 und CrO_3 ein Analogon des Indigblaus. Die Halogene Chlor, Jod etc., welche SO_2 und AsO_3 oxydiren, sind keine Analoga des Indigblaus. Das Indigblau wird daher nicht wie Jod reducirt, unter Wasserzersetzung, sondern wie BiO_3 und CrO_3 unter einfacher Sauerstoffabgabe. Indigblau ist daher ein Oxyd des Indigweiss. — Diese Vergleichung möchte aus mehr als einem Grunde gewagt erscheinen. Ich will nur auf einen derselben hinweisen, welcher das Unzulängliche des Vergleichs darthut. BiO_3 wird durch FeO und SnO reducirt, indem BiO_3 sich als unlösliches Product abscheidet, hier ist also die Cohäsion ein Factor, — dagegen ist bei der Reduction des Indigblaus durch alkalisches FeO und SnO das Product (Indigweiss) keineswegs unlöslich, hier spielt die Cohäsion keine Rolle.

V. Das alkalische übermangansaure Kali übt die Oxydation aus unter Abscheidung eines Manganoxydes (Mn_2O_3 — Mn_3O_4 — MnO_2). Die Oxydationen sind alle normale, da sich nie ein bestimmtes Oxyd ausscheidet.

SO_2 und S_2O_2 in Natron oder kohlensaurem Natron gelöst, werden oxydirt. Die Mn_2O_7 wird zu grünem, MnO_3 dann zu braunem unlöslichen Oxyd reducirt. — PO_3 reducirt in alkalischer Lösung rasch die Mn_2O_7 zu MnO_3, langsam zu Oxyd.

PO scheidet schon nach wenigen Secunden braunes Oxyd aus.

NO_3 wirkt sehr wenig. Nach langem Stehen wird die Mn_2O_7 zu MnO_3 reducirt.

AsO_3, SbO_3, SnO, FeO, MnO und Cu_2O scheiden in alkalischen Lösungen aus dem übermangansauren Kali braunes Oxyd aus.

Ueberblickt man die Oxydationserscheinungen der letzten fünf Oxydationsagentien, so zeigt sich, dass sich deren Wirkung vorzugsweise auf die metallischen Oxyde richtet. FeO, SnO, MnO und Cu_2O zeigen die energischsten Einwirkungen. Es sind diess alles Körper, die in alkalischer Lösung zum Alkali auch nicht die mindeste Verwandtschaft haben, da deren Charakter ein ausschliesslich basischer ist. Es ist daher naturgemäss, dass die Neigung dieser Verbindungen sich höher zu oxydiren, um in Körper überzugehen, die dem Alkali gegenüber mehr oder weniger als Säuren fungiren können, eine bedeutende ist, und zwar um so bedeutender wiederum, je hervortretender und ausgesprochener die Säurenatur des Products ist, welches durch die Oxydation entsteht. Sehr häufig treten die Producte des Oxydationsprocesses in Verbindung und es ist wahrscheinlich, dass die Affinität beider zum Hervorrufen des ganzen Oxydationsactes ein nicht unwichtiger Antrieb ist. So tritt z. B. bei der Oxydation des SnO durch das alkalische Silberoxyd die Zinnsäure mit dem Silberoxydul in Verbindung. Zu bemerken ist jedoch, dass die Oxydationen dieser Gattung nicht normal

sind, denn es werden, ehe noch der Process beendet ist, mit dem Product des Oxydationsagens auch Antheile des ursprünglichen Reductionsagens, in chemischer Verbindung mit gefällt. So fällt bei der Oxydation des Eisenoxyduls (was in $\bar{T}$ und NH_3 gelöst ist) durch das ammoniakalische Silberoxyd mit dem Silberoxydul auch noch Eisenoxydul nieder (H. Rose, dies. Journ. LXXI, 408).

So wird bei der Oxydation des SnO durch das alkalische Kupferoxyd neben Cu_2O und SnO_2 auch noch SnO mitgefällt (dies. Journ. LXXIX, 91).

Für die Oxydationen, bei welchen die Cohäsion ihren Einfluss äussert, und die in sauren Flüssigkeiten vorgenommen werden müssen, kann man folgende Oxydationsagentien verwenden.

Quecksilberchlorid.

Goldchlorid.

Salpetrige Säure (salpetrigsaures Kali).

I. Quecksilberchlorid oxydirt unter gleichzeitiger Abscheidung von Quecksilberchlorür. Die saure Sublimatlösung wirkt nicht auf FeO- und Cu_2O-Salze. Es wird gerade im Gegentheil Quecksilberchlorür durch Eisenchlorid und Kupferchlorid oxydirt.

Zinnchlorür wird von Quecksilberchlorid sogleich oxydirt, indem sich Calomel ausscheidet. Ist das Zinnchlorür im Ueberschuss vorhanden, so fällt nach kurzer Zeit metallisches Quecksilber nieder.

Schweflige Säure reducirt das Quecksilberchlorid in der Wärme, wenn die Lösung schwach sauer ist und die SO_2 stark vorwaltet.

Arsenige Säure reducirt das HgCl, wenn die Lösungen neutral sind und gelinde erwärmt werden. In saurer Lösung dagegen oxydirt AsO_5 den Niederschlag von Hg_2Cl wieder.

Antimonoxyd verhält sich ebenso.

Die phosphorige Säure fällt in der Wärme sogleich Hg_2Cl.

Die unterphosphorige Säure reducirt schon in der Kälte.

Alle Oxydationsprocesse des Quecksilberchlorids sind anormal, da dieselben nur durch die Massenwirkung des Reductionsmittels zu Ende geführt werden können. Einzig die Einwirkung des Zinnoxyduls auf HgCl ist eine normale, sobald man das Zinnoxydulsalz zur Sublimatlösung zusetzt.

II. Das Goldchlorid ist ein energisches Oxydationsmittel. Dasselbe übt seine Einwirkung auf die Desoxydationsagentien aus, unter Abscheidung von Gold oder Goldoxydul. FeO, Cu_2O, SO_2, AsO_3, PO_3, SbO_3, PO, Hg_2O, SnO werden oxydirt unter Abscheidung von Gold (oder AuO). JH und $CfyH_2$ werden desgleichen oxydirt, jedoch scheidet sich kein Niederschlag ab. — Ich zweifle nicht, dass die Goldchloridlösung zur Bestimmung einzelner Körper als Titerflüssigkeit sich eignen würde. Die Oxydationsprocesse derselben in dieser Richtung näher zu studiren, war mir wegen Mangel an Material nicht gestattet.

III. Salpetrige Säure existirt an und für sich nicht in wässriger Lösung und kann dieselbe nur in Form von salpetrigsaurem Kali als Titerflüssigkeit benutzt werden.

Die Zersetzung in sauren Lösungen findet statt, unter Sauerstoffabgabe, indem ein Oxyd des Stickstoffs gasförmig entweicht. An die Stelle der Cohäsion tritt demnach die *Elasticität*. Es sei von vorn herein bemerkt, dass die Oxydationen mit salpetrigsaurem Kali anormal sind, da man nicht in der Gewalt hat, die Säure zu NO_2, NO oder N zu reduciren. Es hängt diess von der Temperatur, Zeit der Einwirkung, Säuregehalt der Flüssigkeit etc. ab.

FeO, Cu_2O, SnO, SO_2 werden kalt oder in gelinder Wärme schon oxydirt. Hg_2O und PO_3 werden bei andauerndem Erhitzen erst völlig oxydirt. JH wird in der Kälte und in jeder Verdünnung oxydirt. Ferrocyanwasserstoff wird ebenfalls in der Kälte leicht oxydirt; es findet hierbei jedoch eine tiefer eingehende Oxydation des Ferrocyanwasserstoffs statt.

ductionsmittel einleitet. Auch (
Seiten des Reductionsagens in (
gen. So wird die Oxydation der
leon befördert, durch die Elasti
Kohlensäure. — Bisweilen wird
Seiten des Reductions- als auch v
mittels zur Geltung gebracht. De
durch $AuCl_3$ oxydirt, indem S u
scheiden. Zuweilen treten Elast
sammen auf, z. B. bei der Oxyda
$AuCl_3$, wo metallisches Gold sicl
säure gasförmig entweicht.

Am hervortretendsten in ihr
sion bei den Fällungsanalysen, hi
mischen Affinitäten meist bis au

B. Die chemischen Affinitäten, un
und Elektri(

Die Einwirkung der Wärme
ductionsanalysen wurde schon me
Wissens ist die erste titrimetri
Vollführung die Wärme unbeding
stimmung der Oxalsäure mit Ch

C. Mohr machte sodann di
in der Kälte mit Jod gesättig
beim Erwärmen noch mehr Jod

Fr. Mohr zeigte, dass die Bestimmung des Eisenoxyds mittelst Zinnchlorür, wo Schwefelcyankalium als Indicator dient, bei Siedhitze eine vollkommen normale werde, während diese Methode bei gewöhnlicher Temperatur eine ganz anormale ist (vergl. Ann. d. Chem. u. Pharm. CXIII, 257).

Noch in höherem Grade wie die Wärme, scheint die Elektricität die Oxydationsprocesse zu unterstützen.

Die alkalische Lösung des unterschwefligsauren Natrons wird durch Ferridcyankalium nicht oxydirt, selbst bei Siedhitze nicht. Leitet man einen schwachen galvanischen Strom (zwei Eisenzinkelemente) durch die Mischung beider Salze (bei Gegenwart von viel Aetznatron), so sieht man bald die gelbe Farbe des K_3Cfdy verschwinden. Es tritt eine Oxydation der unterschwefligen Säure ein.

Eine so auffallende Einwirkung des elektrischen Stroms habe ich bei anderen Zusammenstellungen nicht wieder beobachtet, obwohl ich eine grosse Anzahl von Versuchen in dieser Richtung angestellt habe. Ich muss es dahin gestellt sein lassen, ob die Oxydation der S_2O_2 durch K_3Cfdy der directen Einwirkung des elektrischen Stroms zuzuschreiben ist, oder ob dieselbe nur als ein secundär stattfindender Process zu betrachten ist. — Ich habe diess eine Beispiel jedoch hier angeführt, um zu zeigen, dass die Elektricität auch im Gebiet der Oxydationsanalysen Wirkungen ausübt, die weder durch die chemische Affinität noch durch die Wärme vollbracht werden können.

Wenn bei der Bestimmung eines Körpers der Analytiker die Auswahl zwischen verschiedenen Methoden hat, so wird er jedenfalls diejenige auswählen, welche auf rationelle Grundlage sich stützt; um z. B. die arsenige Säure zu bestimmen, besitzen wir die Methoden, welche mit Chromsäure, mit Chamäleon in saurer, mit Jod in alkalischer Lösung die AsO_3 oxydiren. Alle diese Methoden können befriedigende Resultate geben; dennoch beruht allein die Methode mit Jodlösung auf rationeller Grundlage. Der Zweck meiner Arbeiten in diesem Journal

(LXXVIII, 193 u. LXXXI, 276) war der, den inneren Grun der Erscheinungen zu veranschaulichen, welche sich be anormalen Methoden zeigen, um dadurch von vornherein ein Urtheil über die Zuverlässigkeit einer jeden titrimetri schen Methode zu empfangen. Es entstand dabei di Aufstellung eines Systems für die Oxydations- und Re ductionsprocesse, welches in kurz gefassten Worten als lautet:

1. Gruppe (acidipathische) umfasst die bei der Oxy dation Basen bildende Körper, welche nur in saurer Lö sung durch Oxydationsmittel bestimmt werden können die ihrerseits bei der Sauerstoffabgabe ebenfalls Basen bilden.

2. Gruppe (alkalipathische) umfasst die bei der Oxy dation in Säuren übergehende Körper, welche nur in al kalischer Lösung mit solchen Oxydationsmitteln gemessen werden können, welche bei der Umsetzung eine Säure er zeugen.

3. Gruppe (intermediäre) befasst sich mit den Körper deren, bei dem Oxydationsprocess entstehende Produc einen intermediären Charakter haben, d. h. als Basen u als Säuren fungiren, und demzufolge in sauren so wie alkalischen Flüssigkeiten gemessen werden können.

4. Gruppe umfasst die Oxydationserscheinungen, denen ausser den chemischen Affinitäten noch auc physikalische Kräfte (Cohäsion — Wärme — Elektric einwirken*).

---

*) Herr J. Löwenthal (dies. Journ. LXXIX, 478) hat Arbeit: „Oxydations- und Reductionsanalysen", einer Kritik zogen. — L. findet, dass ich die Belege nicht mitgetheilt, die alkalische Zinnoxydullösung gegen den im Wasser gelös den in der Luft vorhandenen Sauerstoff sehr empfindlich scheint mir aber überflüssig, Belege für Thatsachen anzufül längst bekannt sind.

L. findet ferner, dass die SO_2 in alkalischer Lösung messen werden kann, weil dieselbe dann gegen Sauerstof lich ist, und schliesst daraus zurück, dass auch die Oxy SO_2 durch Jod (alkalisch) anormal sei. — Diese Folgeru unverständlich. L. findet dann, dass die Oxydation des CrO_3 in saurer Flüssigkeit eine sehr genaue normale ist

Alle diejenigen Methoden, welche sich diesem System nicht anpassen liessen, habe ich anormale Methoden ge-

---

sich dabei auf Versuche in einer früheren Arbeit (dies. Journ. LXXVI, 484), in welcher gezeigt wurde, dass das lufthaltige Wasser Unregelmässigkeiten hervorruft (wie solches auch schon Kessler vor langer Zeit angegeben). In dieser Arbeit findet L. ferner, dass auf Zusatz von Fe_2Cl_3 oder CuCl zum SnCl sich letzteres durch Chamäleon normal bei jeder Verdünnung titriren lasse. Betrachtet man jedoch die Beweise für diese letztere Behauptung, so findet man Analysen, welche durchschnittlich um 8 p.C. abweichen, oft aber auch 12 p.C. Differenz zeigen. — Indem nun L., auf solche Analysen gestützt, das Verhalten des Chamäleons zum SnO bei Gegenwart von Fe_2Cl_3 oder CuCl normal findet, zieht er daraus den ferneren Schluss, dass die CrO_3 auf SnO ohne Zusatz von Fe_2Cl_3 und CuCl nur allein dann anormal einwirke, wenn lufthaltiges Wasser zugegen ist. Diese Schlussfolgerungen dürften des zureichenden Grundes entbehren.

L. hat zu beweisen gesucht, dass Chamäleon auf SnCl bei Gegenwart von Fe_2Cl_3 und CuCl normal einwirke. Die Resultate sprechen gerade für das Gegentheil.

Nach den Versuchen L. wirkt der freie Sauerstoff bei Titrirungen des SnO mit Jod (in saurer Lösung) nicht ein, und er behauptet, diess Verhalten des Jods zum Zinnoxydul sei normal. Erwägt man nun die schwankenden Resultate, welche Fr. Mohr durchgängig bei den Zinnanalysen nach dieser Methode erhalten, erwägt man das Auffallende, dass Casselmann bei jeder Verdünnung der Zinnlösung weniger Jodlösung nöthig hatte, anstatt naturgemäss mehr zu verbrauchen, berücksichtigt man ferner die Thatsache, dass concentrirtes $SnCl_2$ mit JH in Jod und SnCl zerfällt, so ist nach meinem Dafürhalten hinreichend Grund vorhanden, die Einwirkung des Jods auf SnO in saurer Lösung eine anormale zu nennen.

Leider lassen alle unsere Reagentien auf SnO uns im Stich, sobald JH zugegen ist. Es ist desshalb unmöglich, durch ein Reagens nachzuweisen, dass SnO und J — und dass SnO, JH und CrO_3 unzersetzt unter gewissen Verhältnissen zusammmen bestehen können.

Der einzige Weg zu beweisen, dass CrO_3 auf SnO bei Gegengenwart von JH und Stärkelösung anormal einwirkt, ist derjenige, dass man titrimetrische Versuche mit luftfreiem Wasser anstellt, und meine Versuche in dieser Richtung haben mir zur Genüge bewiesen, dass die Quantität des Wassers die Zersetzungsgrenze zwischen SnO, JH und CrO_3 ändert.

10 C.C. SnCl + 5 C.C. ClH + Jodkaliumstärkelösung erforderten 17,9 und 18,0 C.C. Chromlösung.

10 C.C. SnCl + 10 C.C. ClH + Jodkaliumstärkelösung mit 1 Liter

nannt, ohne jedoch diese Methoden unbedingt zu verwerfen. Die anormalen Methoden geben sogar richtige Resultate, sobald der Titer der Normalflüssigkeit unter ganz denselben Verhältnissen ermittelt wird, unter welchen das Messen des zu bestimmenden Körpers vorgenommen wurde. Es werden solche Analysen also nur durch ein Vergleichen ausgeführt. Solche Methoden wird man nach meinem Dafürhalten jedoch nur dann anwenden, wenn man keine Auswahl besitzt, wie diess z. B. bei der Bestimmuug der Molybdänsäure durch Chamäleon der Fall ist.

Man kann durch die Masseneinwirkung eines Oxydationsagens einen Körper zuletzt oxydiren, wenn derselbe nicht im System steht. Es gelingt z. B., die AsO_3 durch einen grossen Ueberschuss von CrO_3 in saurer Lösung in AsO_5 überzuführen. Das Gleiche gilt von den Reductionen. Eine Eisenoxydsalzlösung lässt sich nur durch die Massenwirkung der schwefligen Säure völlig reduciren. Eine Kupferoxydlösung lässt sich nur durch die Massenwirkung des Zinnchlorürs völlig reduciren. — Auf solche Reactionen stützen sich die Restmethoden. (Kessler's Bestimmungen der AsO_3 mit überschüssiger CrO_3 und Bestimmung der letzteren mit Eisenoxydullösung). Solche Methoden haben nur so lange Berechtigung zu ihrer Existenz, als Methoden auf directe Oxydation sich stützend, nicht existiren.

Für die volumetrische Analyse hat die Durcharbeitung der Oxydations- und Reductionserscheinungen auch einigen Erfolg gehabt. Einige neue Combinationen halte ich einer praktischen Anwendung fähig.

Das Ferridcyankalium ist ein Agens für Oxydationen bei Gegenwart von ätzenden Alkalien. SO_2, AsO_3, SbO_3 und SnO in Aetznatron gelöst werden durch K_3Cfdy in

---

in Kohlensäureatmosphäre ausgekochtem Wasser versetzt erforderten 16,9 C.C. Chromlösung.

Die übrigen von L. angeregten Punkte haben im Verlauf dieser Arbeit ihre Erledigung gefunden. — Die Angabe L., dass Zinnoxydul und Eisenoxydul in doppelt-kohlensaurem Natron gelöst, die Chromsäure nicht mehr reduciren, ist meinen Versuchen zufolge unrichtig.

der Wärme oxydirt und die Endreaction kennzeichnet sich scharf durch die gelbe Farbe des überschüssigen K_3Cfdy. — Ferner haben sich das $AuCl_3$ und das HO_2 als Titerflüssigkeiten erwiesen, die einer vielfachen Anwendung fähig sind.

Den 18. Januar 1861.

XXXV.

Ueber Bibrombernsteinsäure und künstliche Weinsäure

Den in einer früheren Mittheilung angedeuteten nahen Zusammenhang zwischen Bernsteinsäure, Aepfelsäure und Weinsäure (dies. Journ. LXXVIII, 341) haben W. Perkin und F. Duppa experimentell nachgewiesen, durch Ueberführung der Bernsteinsäure in Weinsäure. (*Quart. Journ. of the Chem. Soc. Vol. XIII, p.* 103). Sie haben diese Umwandlung mittelst der Bibrombernsteinsäure bewerkstelligt deren Darstellung folgende ist.

Man erhitzt gleiche Volumen Succinylchlorid und Brom, in einer starken Glasröhre eingeschmolzen, mehre Stunden lang bis 130°, öffnet die erkaltete Röhre mit grosser Vorsicht, damit der stürmisch entweichende Bromwasserstoff nicht den Inhalt herausschleudere und behandelt die ölige Flüssigkeit, in welcher der Hauptbestandtheil Bibromsuccinylchlorid ist, zuerst mit dem 3fachen Volum Wasser. Hierbei scheidet sich schon eine ziemliche Quantität von Bibrombernsteinsäure krystallisirt aus und diese wäscht man auf einem Filter mit Wasser aus, löst sie in nicht zu concentrirtem kohlensauren Natron auf und trennt diese Lösung durch Filtration von einer geringen Beimengung einer ölartigen Substanz. Die Lösung des bibrombernsteinsauren Natrons versetzt man mit Salpetersäure und die hierbei ausgeschiedene Säure wäscht man mit kaltem Wasser aus.

Die im Vacuo über Schwefelsäure getrocknete Bibrombernsteinsäure entspricht der Formel

$C_8(H_4Br_2)O_8$, in 100 Th.

			Berechnet.
C	17,36	—	17,39
H	1,60	—	1,44
Br	—	58,20	57,97
O	—	—	23,20

Sie löst sich leicht in Alkohol und noch leichter in Aether, schwer in kaltem, besser in heissem Wasser. Aus letzterem scheidet sie sich in opaken Prismen aus, welche in schwacher Hitze decrepitiren, in stärkerer Bromwasserstoff entwickeln.

Von den Salzen bemerken die Verf. nur, dass das Natronsalz leicht löslich sei und Krystallwasser zu binden scheine und dass das Kalisalz krystallinisch und wenig löslich sei.

Das *Silbersalz*, durch doppelte Zersetzung von Silbernitrat mit einem der vorher genannten Salze bereitet, ist in Wasser fast unlöslich und besteht, über Schwefelsäure im Vacuo getrocknet aus $C_8H_2Br_2Ag_2O_8$.

Wird dieses Salz so lange im Wasser gekocht, bis sich keine Kohlensäure mehr entwickelt, so hat sich Bromsilber ausgeschieden und die Lösung enthält dann ausser ein wenig Silber *Weinsäure* und eine andere syrupartige Säure, welche die Verf. für Brenztraubensäure ansprechen. Um die Weinsäure zu erhalten, wird das Filtrat vom Bromsilber mit ein wenig Salzsäure vom Silber befreit und zum Syrup eingedampft, über Schwefelsäure stehen gelassen. Es scheiden sich dann grosse Krystalle der Weinsäure aus, welche man durch Waschen mit kaltem Alkohol von der anhängenden syrupdicken Lösung der Pyrotraubensäure befreit.

Zur Verification der Weinsäure wurde aus den Krystallen das saure weinsaure Kali dargestellt, welches bei der Analyse die Zusammensetzung $C_8H_5KO_{12}$ lieferte.

Die Entstehung der Weinsäure erklärt sich durch folgende Gleichung:

$$C_8H_2Br_2Ag_2O_4 + 4\dot{H} = \left.\begin{matrix}C_8H_2O_4\\H_4\end{matrix}\right\}O_8 + 2AgBr.$$

Die Entwickelung der Kohlensäure bei diesem Vorgang setzen die Verf. auf Rechnung eines Theiles der sogleich nach der Entstehung sich zersetzenden Weinsäure, wodurch eben die Bildung der Brenztraubensäure ihre Erklärung finden würde.

XXXVI.

Gebromte Bernsteinsäuren und deren Umwandlung in Aepfelsäure und Weinsäure.

Gleichzeitig mit Perkin und Duppa (s. vorstehende Abhandlung.) ist es A. Kekulé (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXVII, 120) gelungen, aus der Bibrombernsteinsäure die Weinsäure, aus der Monobrombernsteinsäure die Aepfelsäure darzustellen. Der Verf. war mit Perkin und Duppa's Versuchen schon bekannt und giebt daher von seinen Resultaten nichts als die Darstellung und Analyse der Bibrombernsteinsäure und über die daraus gewonnene Weinsäure die bemerkenswerthe Notiz, dass sie die Ebene des polarisirten Lichts nicht ablenke. Darnach müsste sie entweder die inactive Weinsäure Pasteur's oder Traubensäure sein.

Die Darstellung der *Bibrombernsteinsäure* bewerkstelligte der Verf. auf viel einfacherem Wege als die beiden andern Forscher. Er erhitzte 12 Th. Bernsteinsäure, 33 Th. Brom und 12 Th. Wasser in zugeschmolzener Röhre auf 150°—180°, löste die entstandene graue Krystallmasse in kochendem Wasser, entfärbte mit Thierkohle und erhielt beim Erkalten grosse farblose Krystalle $C_8H_4Br_2O_8$, in 100 Th.

				Berechnet.
C	*17,36*	17,43	17,53	17,39
H	*1,59*	1,59	1,58	1,45
Br	—	58,56	58,53	57,99
O	—	—	—	23,17

Das Silbersalz zerlegt sich so leicht, dass es nicht rein erhalten werden kann und als Zersetzungsproduct tritt Weinsäure auf. Um diese nachzuweisen, wurde das Filtrat vom Bromsilber mit Schwefelwasserstoff gefällt, eingedampft, mit Ammoniak neutralisirt und durch Chlorbaryum zersetzt. Das Barytsalz versetzte man mit Schwefelsäure und das Filtrat dampfte man zur Krystallisation.

Die *Monobrombernsteinsäure* bildet sich, wenn eine viel grössere Menge Wasser vorhanden ist, als bei der Darstellung der Bibrombernsteinsäure, gleichgültig, ob Brom und Bernsteinsäure in denselben oder andern Verhältnissen genommen werden. Beim Oeffnen der Röhre entweicht ausser Bromwasserstoff auch Kohlensäure und der Inhalt besteht aus einer gelben Flüssigkeit mit wenigen braunen Krystallwarzen. Diese sind die Monobrombernsteinsäure und die Flüssigkeit enthält ebenfalls diese Säure gelöst. Von Bibrombernsteinsäure bildet sich bei diesem Process nichts.

Die reine Monobrombernsteinsäure bildet kleine farblose Krystalle, die selbst in kaltem Wasser sich reichlich lösen und weit schwieriger anschiessen, als die von zweifach gebromter Säure. Sie bestehen aus $C_8H_5BrO_8$, in 100 Th.

		Berechnet.
C	24,52	24,37
H	2,68	2,54
Br	40,78	40,41
O	—	32,48

Das unlösliche Silbersalz derselben zerlegt sich sehr leicht, schon in der Kälte und um daraus Aepfelsäure zu gewinnen, verfährt man am besten folgendermassen. Es wird Silberoxyd in die Lösung der Säure eingetragen und gekocht, vom Bromsilber abfiltrirt, das Filtrat mit Schwefelwasserstoff behandelt und eingedampft. Die krystallinisch erstarrte Masse löst man in Wasser, neutralisirt sie mit Barytwasser und dampft ab. Es scheidet sich äpfelsaurer Baryt $C_8H_4Ba_2O_{10}$ als amorphes Pulver aus und dieses kann man in Ammoniaksalz umwandeln, um damit die ge-

eigneten Reactionen, Reduction von Goldchlorid, Fällung mit Bleizucker etc. vorzunehmen.

Durch die angeführten Thatsachen ist es unbezweifelt dargethan, dass Bernsteinsäure, Aepfelsäure und Weinsäure in naher Beziehung zu einander stehen und zwar so wie die Essigsäure zur Glykolsäure und Glyoxylsäure.

XXXVII.
Notizen.

1) *Hygroskopie des Bleioxydes.*

Bei Mittheilung der Versuche über die hygroskopischen Eigenschaften einiger pulverförmiger Körper (dies. Journ. LXXXI, 180) ist nicht darauf Rücksicht genommen worden, dass das Bleioxyd in feuchter kohlensäurehaltiger Luft eine gewisse Menge Kohlensäure absorbirt. Bei Versuchen, die Hr. Förster hierüber angestellt hat, erhielt er folgende Resultate:

Käufliche präparirte Bleiglätte verlor beim gelinden Glühen 10,103 p.C. Ein anderer Theil wurde in einer Glasröhre mit vorgelegtem Chlorcalciumrohr erhitzt. Es wurden erhalten 7,070 p.C. Wasser, die Glätte enthielt demnach 2,033 p.C. Kohlensäure.

16 Grm. derselben Bleiglätte wurden nach gelindem Glühen unter eine Glocke mit feuchter Luft gebracht. Nach 216 Stunden (Temperatur 12°—16°) hatte sie um 1,451 Grm. oder um 9,006 p.C. zugenommen. Bei directer Bestimmung des aufgenommenen Wassers ergab sich 7,511 p.C. Wasser, demnach 1,459 p.C. Kohlensäure. E.

---

2) *Die Binitrotoluylsäure,*

welche Noad durch Auflösen der Nitrotoluylsäure in siedender Schwefel-Salpetersäure nicht erhielt, hat Temple

(Ann. d. Chem. und Pharm. CXV, 277) auf diese Weise bekommen, indem er 2 Tage lang digerirte. Bei Zusatz von Wasser schied sich die Binitrotoluylsäure in Krystallen ab, die aus Wasser umkrystallisirt die Zusammensetzung $C_{16}H_6(NO_4)_2O_4$ hatten.

			Berechnet.
C	42,54	42,30	42,48
H	2,94	2,88	2,65

Damit stimmt die Analyse des Silbersalzes überein, welches 32,30 p.C. Silber enthielt, während die Rechnung für $C_{16}H_5(NO_4)_2AgO_4$ 32,43 p.C. verlangt.

---

3) *Einwirkung der salpetrigen Säure auf Nitrophenylendiamin.*

Die von Gottlieb beschriebene carmoisinrothe Base, Nitrazophenylamin, welche A. W. Hofmann Nitrophenylendiamin nennt, verwandelt sich bei Behandlung mit salpetriger Säure in eine neue Säure, welche folgende Eigenschaften besitzt. (Ann. der Chem. u. Pharm. CXV, 249).

Aus der erkalteten Lösung abgeschieden, weisse glänzende Krystallnadeln, schwer in kaltem, leicht in kochendem Wasser, bedeutend in Alkohol und Aether löslich. Schmelzpunkt 211°. Sublimirt bei etwas höherer Temperatur zu Prismen, zersetzt sich aber dabei theilweis. Zusammensetzung $C_{12}H_4N_4O_4$, in 100 Th.

			Berechnet.
C	43,92	—	43,90
H	2,62	—	2,44
N	—	34,32	34,15
O	—	—	19,51

Die Formel bestätigt sich durch die Analyse des Silber- und Kalisalzes.

Die Substanz ist eine schwache Säure, die sich zwar in ätzenden und kohlensauren Alkalien löst, ohne jedoch deren Reaction aufzuheben, und ohne selbst die Kohlensäure auszutreiben.

Silbersalz. Die möglichst gesättigte Ammoniaksalzlösung der Säure giebt mit Silbernitrat einen weissen

amorphen Niederschlag, der bei gelindem Erwärmen lebhaft verpufft und aus $C_{12}H_3AgN_4O_4$ besteht.

Das *Kalisalz* bildet deutliche abgeplattete Prismen, die sich schwer in Kalilauge, leicht in Wasser und Alkohol lösen und aus $C_{12}H_3KN_4O_4$ bestehen.

Das Ammoniaksalz krystallisirt in Nadeln, ist aber sehr unbeständig. Seine Lösung wird durch Eisenoxydulsalze braunroth, durch Eisenoxydsalze rehfärbig, durch Blei-, Zink-, Mangan- und Quecksilbersalze weiss, durch Kupfersalze hellblau, durch Nickelsalze hellgrün, durch Baryt- und Kalisalze gar nicht gefällt.

Die Bereitung der carmoisinrothen Base hatte Vinc. Hall theils nach Gottlieb's Verfahren aus dem Phenylcitraconimid, theils aus Phenylsuccinimid vorgenommen, indem er letzteres durch Salpeter-Schwefelsäure in Binitrophenylsuccinimid und dieses durch Schwefelammon in die Base überführte. Diese wurde vom Verf. in salpetersaures Salz verwandelt und die mässig concentrirte Lösung desselben mit salpetriger Säure behandelt. Beim Erkalten der sich von selbst erhitzt habenben Flüssigkeit schied sich die neue Säure in Krystallen ab, die durch Umkrystallisiren leicht zu reinigen waren. Giebt man der Base die Formel $\left.\begin{matrix} C_{12}H_3(NO_4) \\ H_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2$, so erklärt sich die Entstehung der neuen Säure auf analoge Weise wie die des Diazodinitrophenols Griess', indem in ihr 1 At. N an die Stelle von 3 At. H der Base getreten ist und dadurch glaubt der Verf. erwiesen, dass Gottlieb's Base die rationelle Zusammensetzung und Bezeichnung des Nitrophenylendiamins bekommen müsse, obwohl das Phenylen selbst noch nicht bekannt ist.

---

4) *Analyse von Meteoreisen.*

1. *Das Meteoreisen vom Bemdego bei Bahia* (Brasilien), über welches Spix und Martius genauere Mittheilung gemacht haben, ist von C. Martius jun. (Ann. d. Chem.

ı. Pharm. CXV, 92) nochmals untersucht, nachdem scho
Wollaston und Fikentscher dasselbe analysirt hattei

Ein längliches 1220 Grm. schweres Stück wurde aus einandergesägt, die Flächen polirt und geätzt. Das Aeus sere des Eisens war wenig oxydirt, sein Bruch zacki grossblätterig, seine Härte fast die des Stahls. Spe Gew. = 7,69. Passiv. In dem Innern des Stückes fand sic ein 2½ Zoll langer Stab von grossblättrigem Schwefeleise (Magnetkies), der wahrscheinlich so lang wie das ganz Stück (6 Zoll) war, aber beim Abschlagen zersprungen ist

Die angeätzten Flächen zeigen an der dem Schwefel eisen entgegengesetzten Seite die bekannten Streifen vo glänzendem blassgelben Schreibersit, während die Grund masse aus unregelmässig durcheinander verwachsene Parthien ohne sogen. Einfassungsleisten besteht. A manchen Stellen ist der Schreibersit so angehäuft, dass e als zusammenhängendes Skelett zurückbleibt, wenn ma das Eisen in verdünnte Salpetersäure legt.

Die Zusammensetzung eines an Schreibersit arme Bruchstücks ergab in 100 Th.

Fe	88,485
NiCo	8,589
P	0,531
Schreibersit	0,374
Kohle u. weisses Mineral	0,072
	98,051

2. *Ein* 2750 *Grm. schweres Meteor-Eisen aus Mexico* Schleiden mitgebracht und es befindet sich jetz Wöhler's Besitz. Es ist rundlich keilförmig, auf Oberfläche stark oxydirt. Die polirten Schnittflächen ten beim Anätzen schöne Figuren mit feinen Einfass leisten von glänzendem Schreibersit, ähnlich wi Stein'sche Masse. Es ist nicht passiv. Nach Ma jun. hat es 7,85 spec. Gew. und besteht aus

Fe	89,22
NiCo	9,51
P	0,20
Schreibersit	0,06
Kohle u. weisses Mineral	0,24
	99,23

XXXVIII.
Ueber das Retėn.

Von
J. Fritzsche.

Mit dem Namen Retėn schlage ich vor den Kohlenwasserstoff zu benennen, welcher vor einigen Jahren von C. Knauss in den Destillationsproducten eines Theers von Nadelhölzern entdeckt, und im Jahre 1858 fast gleichzeitig von Prof. Fehling*) und von mir**) beschrieben worden ist. Die verschiedenen Resultate, welche sowohl Fehling und ich bei der Elementaranalyse des Kohlenwasserstoffs, als auch Knauss***) und ich bei der Untersuchung der Verbindung desselben mit Pikrinsäure erhalten hatten, machten eine nochmalige Untersuchung dieses Körpers nothwendig, sie jetzt aber selbst vorzunehmen wurde ich durch den Umstand veranlasst, dass ich den neuen Körper auch in der Natur fertig gebildet antraf. In Folge meiner Bemühungen, mir für meine Untersuchungen der festen Kohlenwasserstoffe auch von den in der Natur vorkommenden derartigen Substanzen Proben zu verschaffen, gelangte ich durch die gütige Vermittelung des Herrn Prof. E. Schmid in Jena in den Besitz einer vom Herrn Apotheker Dr. Schmidt in Wunsiedel gesammelten Menge des Fichtenholzes, welches schon vor mehr als 20 Jahren von Herrn Fikentscher in Redwitz in einem trocknen Torflager in der Nähe des Fichtelgebirges aufgefunden worden war, und zwischen dessen Jahresringen dünne Schichten eines zu verschiedenen Zeiten von Trommsdorff,†) Bromeis††) und

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. CVI, p. 388.
**) Bull. phys.-math. XVII, p. 68; dies. Journ. LXXV, p. 281.
***) Ann. d. Chem. u. Pharm. CVI, p. 392. Anmerkung.
†) Ann. d. Pharm. von Liebig, Trommsdorff u. Merk XXI. p. 126.
††) Ann. d. Chem. u. Pharm. XXXVII, p. 304.

Clark *) beschriebenen Kohlenwasserstoffs vorkommen. Bei der Untersuchung dieser Schichten gelang es mir nun zwar nicht, wie ich gehofft hatte, eine Verbindung des von Bromeis mit dem Namen *Fichtelit* belegten Kohlenwasserstoffs mit Pikrinsäure hervorzubringen, so dass ich die Hoffnung, auf diesem Wege die trotz Clark's neuesten Untersuchungen noch immer zweifelhafte Formel für den *Fichtelit* festzustellen, aufgeben musste; allein ich fand in jenen Schichten neben dem *Fichtelit* noch in sehr geringer Menge einen anderen, mit Pikrinsäure eine in gelben Nadeln krystallisirende Verbindung eingehenden Körper, welcher sich in der Folge als identisch mit dem von Knauss entdeckten Kohlenwasserstoffe erwies, und unstreitig auch derselbe ist, welchen Trommsdorff beschrieben und analysirt hat. Beide Körper lassen sich auf dem Holze in ihrem natürlichen Zustande schon dem äusseren Ansehen nach von einander unterscheiden; das Retén fand ich nur gleichsam als dünnen Anflug auf dem Holze in der Form kleiner, fettglänzender Schüppchen, welche sich beim Abnehmen mit der Spitze eines Messers weich anfühlen, während der *Fichtelit* compacte, harte und spröde krystallinische Rinden von oft zollanger Ausdehnung und bis zu einer Linie Dicke bildete, deren Glanz dem des Reténs bedeutend nachsteht. Ein anderes Unterscheidungsmerkmal besteht darin, dass das Retén, wenn man eine kleine Menge davon auf einer Glasplatte in einem Tropfen Aether auflöst, sich beim Verdampfen desselben sogleich wieder in fester Form ausscheidet, während unter gleichen Umständen der *Fichtelit*, wie schon Bromeis angiebt, in halbflüssigem, zähen Zustande zurückbleibt, aus welchem er in vollkommener Ruhe erst nach einiger Zeit in den krystallinischen übergeht. L[illegible] man endlich ungefähr gleiche Mengen von Retén und [illegible]krinsäure auf einer Glasplatte in einem Tropfen Ae[illegible] auf, so scheidet sich beim Verdampfen eine tiefgelbe [illegible]bindung der beiden Körper in mikroskopischen N[illegible] aus, während man mit reinem *Fichtelit* unter gleichen

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. CIII, p. 236

ständen nur Krystalle von Pikrinsäure ohne Spuren einer Verbindung der beiden Körper erhält.

Das Retèn findet sich aber in dem genannten Holze nicht bloss in den *Fichtelit* führenden Schichten, sondern das ganze Holz ist davon mehr oder weniger durchdrungen, und auf folgende Weise ist es mir gelungen, aus dem mir zu Gebote stehenden Materiale eine zur Untersuchung hinreichende Menge reinen Retèns zu gewinnen. Nach gehöriger Zerkleinerung wurde das Holz mit starkem Alkohol ausgekocht, dieser grösstentheils wieder abdestillirt und die rückständige trübe, rothbraune Flüssigkeit bei gelinder Wärme zur Trockne verdampft. Dabei schied sich ein weicher harzartiger, nur wenig bräunlich gefärbter, und ein harter rothbrauner, extractartiger Körper*) ab, zu deren Trennung ich die trockne Masse mit Schwefelkohlenstoff übergoss, welcher den harzigen Körper löste, den anderen aber ungelöst liess; nachdem letzterer auf einem Filter vollständig mit Schwefelkohlenstoff ausgewaschen worden war, wurde der Schwefelkohlenstoff von der Lösung abdestillirt und als Rückstand ein halbflüssiges harzartiges Product ohne Spuren von krystallinischer Structur erhalten. Als nun dieses in einer kleinen Menge Benzin gelöst und die Lösung kochend mit Pikrinsäure gesättigt worden war, schieden sich nach dem Erkalten gelbe Krystallnadeln aus, deren Menge sich allmählich vermehrte, so dass endlich die Flüssigkeit fast ganz mit ihnen erfüllt war. Der Krystallbrei wurde auf ein Filter gebracht, und als von diesem nichts mehr abfloss, zwischen Papier gepresst, auf welchem eine gelbe, krystallinische Masse zurückblieb; diese nun in kochendem Alkohol gelöst, dem noch ein Ueberschuss von Pikrinsäure zugesetzt worden war, gab beim Erkalten eine reichliche Krystallisation eines tiefgelben, nadelförmigen Körpers, welcher schon in seinem äusseren Ansehen die grösste Aehnlich-

*) Von diesem Körper, den ich vielleicht später einmal weiter untersuchen werde, will ich hier nur vorläufig anführen, dass er die Eigenschaften einer Säure besitzt, in Wasser fast unlöslich, in Kali und Natron aber leicht löslich ist und aus dieser Auflösung durch Säuren in hellbraunen gelatinösen Flocken gefällt wird.

sondern es findet sich auch in einem Braunko bei Uznach im Canton St. Gallen. Schon beim I Abhandlung von E. Kraus*) über den *Scheereri* nach wurde ich unwillkührlich zu der Annahm dass die Substanz, welche Kraus dort sowohl glänzende Blättchen auf dem fast unverändert von Kieferstämmen fand, als auch aus diesem Ho Ausziehen mittelst Alkohols gewann, nichts an Retėn gewesen sein könne, ich erhielt aber a directe Bestätigung des Vorkommens des Retėns Braunkohlenlager. Bei einem Besuche in Bonn nämlich durch die Güte des Herrn Prof. Landol Besitz einer kleinen Menge einer mit dem Name rerit bezeichneten Substanz von mir unbekannte orte gelangt, welche ich zwar nicht der Analy werfen konnte, aber in ihren Eigenschaften als w grösstentheils aus Retėn bestehend erkannte, erhalte ich auf meine Anfrage wegen des Fundo bestimmte Antwort, dass die Substanz von Uzn stamme. Das Vorkommen dieser Substanz stellt s nach bei Uznach ganz als dasselbe heraus, wie telgebirge, und so wie dort kommen auch hier z stanzen in dem Holze vor; ob die zweite von welche von Stromeyer Scheererit genannt, viel ich weiss nur von Macaire-Prinsep**) u worden ist, identisch mit Fichtelit sei, lässt sich völliger Sicherheit erst durch eine Wiederholung tersuchung dieser Substanz entscheiden, allein i

---

*) Pogg. Ann. XLIII, 1833. p. 141.

**) *Bibl. univ. de Genève XIV année T. XL. Sciences et* — Pogg. Ann. XV, p. 294.

nicht an, beide Körper schon nach den gegenwärtigen Daten für identisch zu erklären, und bin überzeugt, dass sich Macaire-Prinsep's Angaben über die Zusammensetzung*) als unrichtig ergeben, die über die Temperatur aber, bei welcher dieser Körper vollkommen überdestilliren soll, dahin berichtigen werden, dass mit dem Destilliren nicht ein Sieden, sondern bloss ein Verflüchtigen gemeint ist, welches ich auch beim Fichtelit in derselben Weise beobachtet habe. Der Scheererit von Uznach hat dasselbe Schicksal gehabt, wie der Fichtelit vom Fichtelgebirge, denn gleich wie bei letzterem einerseits Trommsdorff und andererseits Bromeis und Clark, so erhielten bei jenem Macaire-Prinsep einerseits und Kraus andererseits bei der Elementaranalyse ganz verschiedene Resultate, aus denen man folgern musste, dass in beiden Fällen verschiedene Körper zu den Analysen verwendet worden seien. Die von Trommsdorff und Kraus untersuchten Körper sind schon 1843 von Schrötter**) für identisch erklärt worden, und jetzt kann als mit Bestimmtheit ausgemittelt betrachtet werden, dass beide ihrer Hauptmasse nach Retèn waren; die von Macaire-Prinsep, Bromeis und Clark untersuchten Körper sind nun meiner Meinung zufolge unter sich ebenfalls identisch, vom Retèn aber ist der ihnen gemeinschaftliche Kohlenwasserstoff wesentlich verschieden und gehört sogar einer ganz anderen Abtheilung der Kohlenwasserstoffe an, welche weder mit Pikrinsäure noch mit Schwefelsäure Verbindungen einzugehen vermag.

Endlich kommt das Retèn auch noch in fossilen Fichtenstämmen der Torfmoore von Holtegaard in Dänemark vor, denn das in ihnen vor ungefähr 20 Jahren von Steenstrup entdeckte und in deutschen Zeitschriften

---

*) Wie wenig Vertrauen Macaire-Prinsep's Analyse des Scheererit verdient, geht aus seinen in der derselben Abhandlung p. 72 für die Zusammensetzung des Naphtalins gegebenen Zahlen hervor.

**) Pogg. Ann. LIX, p. 54.

von Prof. Forchhammer beschriebene Phyl
von welchem ich eine Probe der gütigen Mitthei
letztgenannten Gelehrten verdanke, stehe ich nicł
identisch mit Retèn zu erklären; mit diesem s
sowohl in der Mehrzahl seiner physikalischen Eiger
als auch namentlich in dem Verhalten gegen Pi
überein, welche damit eine von der charaktei
Retènverbindung nicht zu unterscheidende Verbin
geht. Die in den Angaben über den Schmelzp
beiden Körper, so wie auch über ihre Zusamme
existirenden Differenzen werden sich gewiss zum
meiner Ansicht aufklären, wenn man einmal
Mengen der natürlichen Substanz zur Untersuchu
wird.

Nach dieser Erörterung über die Verhältnisse
kommens des natürlichen Retèns will ich nun zu
die Gründe Rechenschaft ablegen, welche mich
Wahl des Namens für dasselbe geleitet habe
spricht nämlich dafür, dass das Retèn ein Zer
product des Harzes sei. Erstens findet sich das r
Retèn nur im Holze von Nadelhölzern; das I
Fichtelgebirge ist vom Prof. Unger**) bei der r
pischen Untersuchung mit Bestimmtheit als das
sylvestris erkannt worden, und von dem Scheer
Kraus an, dass er sich ausschliesslich in Kiefer
und namentlich an den Stellen finde, welche auch
jetzigen Nadelhölzern am harzreichsten sind, wess
der Gedanke aufdränge, dass derselbe aus dem H
standen sei. Zweitens ist das künstliche Retèn
Theer der Rothfichte gewonnen, welche den Ang
Knauss***) zufolge im Archangelschen Gouvernei
schliesslich zur Theerbereitung dient, nachdem v
Harzgehalt durch im Verlaufe von mehreren Jal
schreitendes Abschälen der Rinde vermehrt wo
Diess führte Knauss, wie er mir brieflich unte

---

*) Dies. Journ. XX, p. 459. Ann. d. Chem. u. Pharm.
**) Pogg. Ann. LIX, p. 55 Anmerkung.
***) *Bulletin de l'Acad. des sciences de St. Pétersbourg.*

sten zur Bezeichnung für Kohlenwasserstoffe im All meinen sowohl, als auch im Besonderen für diejenig welchen das Retèn sich anschliesst, weshalb ich auch schlage, für das Benzin und Naphtalin die schon frü dafür gebrauchten Namen Benzèn und Naphtalèn *) wie einzuführen.

Welche ist nun aber die wahre Zusammensetzung Retèns? Da Fehling bei seinen Analysen im Mittel (p.C. Kohlenstoff weniger, und 0,76 p.C. Wasserstoff m als ich erhalten hatte, was für den Wasserstoff ungef 10 p.C. der ganzen Menge nach der von mir aufgestell Formel beträgt, so waren neue Analysen unerlässli solche sind nun in meinem Laboratorio durch He J. Olivier mit einem Reste von demselben Präpa ausgeführt worden, welches zu den früheren Analysen dient hatte, und folgendes sind die Resultate derselbe

I. 0,344 Grm. Retèn gaben 1,130 Grm. Kohlensä = 92,27 p.C. Kohlenstoff, und 0,2355 Grm. Wasser = 7 p.C. Wasserstoff.

II. 0,4745 Grm. Retèn gaben 1,611 Grm. Kohlens — 92,59 p.C. Kohlenstoff, und 0,329 Grm. Wasser = p.C. Wasserstoff.

Das Mittel aus diesen Analysen beträgt 92,4 Kohlenstoff und 7,73 p.C. Wasserstoff, Zahlen, durch v meine früheren Resultate (92,19 Kohlenstoff und 7,6 serstoff) bestätigt werden.

Eine weitere Bestätigung haben diese Zahlen die Analysen des aus dem Holze vom Fichtelgebi gezogenen Retèns und seiner Verbindung mit Pik geliefert, welche ebenfalls von Herrn Olivier a worden sind und folgende Resultate gegeben ha

III. 0,478 Grm. der auf die obenangegebe aus dem genannten Holze erhaltenen und umkry Pikrinsäureverbindung gaben 1,099 Grm. Kohl

*) Benzèn führt Gerhardt (*Traité de Chim. org.* synonym mit Benzin an, und Naphtalèn brauchte schon in seinem Berichte über Pelletier's und Walter' Arbeit.

62,70 p.C. Kohlenstoff, und 0,206 Grm. Wasser = 4,79 p.C. Wasserstoff.

IV. 0,461 Grm. derselben Verbindung gaben 1,0495 Grm. Kohlensäure = 62,08 p.C. Kohlenstoff, und 0,194 Grm. Wasser = 4,67 p.C. Wasserstoff.

V. 0,353 Grm. des aus der Pikrinsäureverbindung abgeschiedenen und aus Alkohol umkrystallisirten Kohlenwasserstoffs gaben 1,1945 Grm. Kohlensäure = 92,29 p.C. Kohlenstoff, und 0,2495 Grm. Wasser = 7,85 p.C. Wasserstoff.

Das Mittel aus III. und IV. = 62,40 p.C. Kohlenstoff und 4,73 p.C. Wasserstoff stimmt aber mit dem Mittel aus meinen früheren Analysen (62,67 Kohlenstoff und 4,55 Wasserstoff) hinreichend überein, um ausser der Bestätigung meiner früheren Zahlen auch zugleich die Identität der beiden Pikrinsäureverbindungen ausser allen Zweifel zu setzen, und eben so beweist die Analyse V. auch die Identität der beiden Kohlenwasserstoffe, deren physikalische und chemische Eigenschaften vollkommen dieselben sind.

Wie nahe nun aber auch die hier mitgetheilten neuen Resultate mit meinen früheren übereinstimmen, so hielt ich es doch für unerlässlich, zur definitiven Feststellung der Formel des Retèns noch einen anderen Anhaltspunkt zu suchen, und als solcher schien mir am geeignetsten eine Sulfosäure, deren Existenz ich schon durch das in meiner Abhandlung angegebene Verhalten des Retèns gegen Schwefelsäure constatirt hatte. Auch Knauss hatte sich seitdem von der Existenz einer solchen Säure überzeugt, und mir in dem obenerwähnten Briefe die Resultate seiner Untersuchungen darüber mitgetheilt; da jedoch diese Resultate unter einander nicht hinreichend übereinstimmten, so unterblieb ihre Veröffentlichung. Jetzt habe ich im Einverständnisse mit ihm, nachdem er bei seiner Anwesenheit in St. Petersburg im verflossenen Sommer mich mit neuem Materiale zu versehen die Güte gehabt hatte, die in Folgendem mitzutheilenden Untersuchungen über die Einwirkung der Schwefelsäure auf das Retèn ausgeführt.

säure nimmt dabei allmählich eine dunkelbraune an und es tritt ein starker Geruch nach schwefliger auf, allein diess ist nur die Folge einer geringen dären Zersetzung, welche man grossentheils ver kann, wenn man eine etwas schwächere Säure, . sogenannte erste Hydrat, anwendet. In 250 Grm solchen Säure, deren spec. Gew. auszumitteln ich unterlassen hatte, trug ich zuerst 5 Grm. Retén ei liess das Gemenge in einem gut verschlossenen (unter zeitweiligem Umrühren stehen, bis alles au war, worauf ich von Neuem ebensoviel Retén zu Nachdem auf diese Weise 30 Grm. Retén eing(worden waren, begann mit dem Auflösen der letzte gen auf der Oberfläche der Flüssigkeit eine Aussch sehr feiner mikroskopischer, zu kugelförmigen K vereinigter Nadeln, und als nun die Flüssigkeit d(kommenen Ruhe überlassen wurde, erfüllte sie s Verlaufe einiger Tage fast vollständig mit dieser k linischen Ausscheidung, welche die rückständige l lauge gleichsam wie ein Schwamm aufgesogen e Diese beim Umrühren breiartig werdende Masse auf Ziegelsteine ausgebreitet, welche unter Glock Schwefelsäure so lange liegen blieben, bis alle Mutt(möglichst aufgesogen, und eine beinahe trockene zurückgeblieben war. Bei einem gewogenen V(wurden von 20 Grm. des Krystallbreies 6 Grm. kr nischen Rückstandes erhalten, und da sich bald erga dieser eine Doppelsäure sei, so wurde diese Men Ausmittelung der darin erhaltenen Menge freier Sc säure benutzt, worauf ich später wieder zurückk(werde. Das so erhaltene krystallinische Product nun theils mit kohlensaurem, theils mit Aetzbaryt tigt, und aus den vom schwefelsauren Baryt abfl

ssigkeiten beim Abdampfen ein in feinen farblosen deln krystallisirendes Barytsalz erhalten, welches, nachm es nochmals aus Wasser umkrystallisirt worden war, r Analyse angewendet wurde.

I. Das lufttrockne Salz wurde bei + 175° C. getrocknet, dabei verloren aber verschiedene, von verschiedenen Krystallisationen herrührende Portionen verschiedene Mengen Wasser, welche zwischen 20 p.C. und 12,69 p.C. schwankten. Bei einem mit besonderer Sorgfalt in einem Kugelrohre ausgeführten Versuche verloren 0,581 Grm. lufttrocknen Salzes bei obiger Temperatur im Luftstrome 0,084 Grm. oder 14,46 p.C. Wasser, und als über das so getrocknete Salz bei der gewöhnlichen Temperatur so lange ein Strom feuchter Luft geleitet wurde, als es noch an Gewicht zunahm, wog es wieder 0,581 Grm. und hatte also alles abgegebene Wasser wieder angezogen.

II. 0,543 Grm. des bei + 175° C. getrockneten Salzes wurden mit einem grossen Ueberschusse von Kupferoxyd in einem besonders langen Rohre auf die von mir früher ausführlich angegebene Weise verbrannt, und dabei 0,812 Grm. Kohlensäure = 40,78 p.C. Kohlenstoff, und 0,150 Grm. Wasser = 3,07 p.C. Wasserstoff erhalten.

II. 0,530 Grm. des bei + 175° C. getrockneten Salzes wurden mit einer hinreichenden Menge kohlensauren Natrons und überchlorsauren Kalis innig gemengt, und portionenweise in einen über einer Weingeistlampe mässig erhitzten Platintiegel mit gut schliessendem Deckel eingetragen, wobei das Gemenge sich zuerst allmählich bräunte, und dann ohne zu spritzen verglimmte; nach vollendetem Eintragen wurde der Tiegel bis zum ruhigen Schmelzen seines Inhaltes erhitzt, die geschmolzene Masse nach dem Erkalten mit Hilfe von Chlorwasserstoffsäure in Wasser gelöst. und der dabei ungelöst zurückbleibende schwefelsaure Baryt auf einem Filter gesammelt. Sein Gewicht betrug 0,233 Grm., welche 25,85 p.C. Baryum entsprechen. Die von ihm abfiltrirte Flüssigkeit wurde mit Chlor-

[redacted]

baryum versetzt, und dadurch noch 0,235 Grm. saurer Baryt erhalten; beide Mengen des sauren Baryts, welche den ganzen Schwefelg angewendeten Barytsalzes enthalten, betrı 0,468 Grm., und diese Menge entspricht : SO_3, oder 12,16 p.C. Schwefel.

Die bei diesen Analysen erhaltenen Zahlen wie die nachfolgende Zusammenstellung zeigt, s mit den nach der Formel $C_{36}H_{16}Ba_2S_4O_{12}$ be überein.

		Berechnet.	Gefunden.	
C_{36}	2700,00	40,81	40,78	II.
H_{16}	200,00	3,02	3,07	
Ba_2	1713,54	25,90	25,85	III.
S_4	803,00	12,14	12,16	
O_{12}	1200,00	18,13		
	6616,54	100,00		

Das Retèn bildet also bei der Behandlung m felsäure bei der gewöhnlichen Temperatur eiı welche vollkommen der Disulfonaphtalènsäure und also mit dem Namen *Disulforetènsäure* zu b ist. Aus der Zusammensetzung des Baryumsal: Säure ergiebt sich nun aber, dass dem Retèn von mir früher aufgestellte Formel $C_{38}H_{18}$ zukomn im Baryumsalze 42,12 p.C. Kohlenstoff (also 1½ als die Analyse gegeben hat) verlangt, sondern Zusammensetzung des Retèns durch die Form auszudrücken ist. Auch mit dieser neuen Fo meine analytischen Resultate so hinreichend im l dass sie keiner Wiederholung bedürfen, ja das mittel aus allen Analysen des Kohlenwasserstof wie die nachfolgende Zusammenstellung zeigt, fällig bis in die zweite Decimalstelle mit der Be überein. Bei dem hohen Atomgewichte der Sub trägt aber auch der Unterschied von 2 Atomeı stoff in der procentischen Zusammensetzung de wasserstoffs nur 0,372 p.C. Kohlenstoff weniger, ı soviel Wasserstoff mehr; der Wasserstoff nament war in meinen Analysen etwas zu hoch ausgefal stimmt daher jetzt zur neuen Formel besser. A

ste, genau ist die directe Bestimmung des Kohlenwasserstoffs und der Pikrinsäure in ihrer Verbindung ausgefallen, allein diese Analysen haben mir stets nur annähernde Resultate gegeben, und die besser stimmende der Benzén haltenden Verbindung muss als eine Ausnahme betrachtet werden.

Retèn. Formel $C_{36}H_{18}$.

		Berechnet.	Gefunden. Altes Mittel.	Neues Mittel.	Gesammtmittel.
C_{36}	2700,00	92,308	92,19	92,41	92,30
H_{18}	225,00	7,692	7,60	7,78	7,69
	2925,00	100,00	99,79	100,19	99,99

Retèn und Pikrinsäure.

		Berechnet.	Gefunden. Altes Mittel.	Neues Mittel.	Gesammtm.
C_{36+12}	3600,00	62,201	62,67	62,40	62,54
H_{18+3}	262,50	4,535	4,55	4,73	4,64
N_3	525,18	9,074			
O_{14}	1400,00	24,190			
	5787,68	100,000			

		Berechnet.	1858 gefunden.
1 At. Retèn	2925,00	50,54	51,38
1 At. Pikrinsäure.	2862,68	49,46	48,62
	5787,68	100,00	100,00

Retèn, Pikrinsäure und Benzén.

		Berechnet.	1858 gefunden.	
1 At. Retèn	2925,00	43,25	43,75	....
1 At. Pikrinsäure	2862,68	42,33	42,35	.....
1 At. Benzén	975,00	14,42	.....	14,47
	6762,68	100,00		

Das Retèn ist also ein polymeres Benzén, und zwar enthält sein Molekül drei Moleküle des letzteren; demnach aber kann es als ein viertes Glied der Reihe betrachtet werden, zu welcher, wie ich früher*) angeführt habe, das Benzén, das Naphtalén und der Körper $C_{28}H_{10}$ sich grup-

*) Bull. phys.-math. XVI, p. 150.

piren lassen, und in welcher das Retén durch die Formel $3C_4H_4 + 3C_8H_2$ zu bezeichnen wäre.

Da es nicht in meinem Plane lag, die Einwirkung der Schwefelsäure auf das Retén vollständig zu studiren, sondern nur mit Hilfe derselben die Formel für diesen Körper endgiltig festzustellen, so habe ich es unterlassen, sowohl die übrigen Salze der Disulforeténsäure darzustellen als auch die Bedingungen für die Bildung der Monosulforeténsäure auszumitteln, deren Existenz alle Wahrscheinlichkeit für sich hat. Ich habe jedoch im Verlaufe meiner Beschäftigung mit dieser Einwirkung noch mehrere Resultate erhalten, welche ich der Mittheilung werth halte, und deren Aufzählung ich hier folgen lasse, nachdem ich vorher eine kurze Uebersicht der bereits obenerwähnten von Knauss über denselben Gegenstand angestellten Untersuchungen gegeben haben werde

---

Knauss trug Retén in ein Gemisch von rauchender und gewöhnlicher Schwefelsäure ein, und als es sich schwierig zu lösen anfing, erwärmte er gelinde bis zur völligen Auflösung. Aus der verdünnten, mit kohlensaurem Blei gesättigten Lösung wurde beim Eindampfen ein Bleisalz erhalten, welches beim Erkalten der concentrirten Lösung zu einer Gallerte gestand, und nach dem Pressen zwischen Papier und Trocknen bei 100° C. bei der Analyse zu der Formel $C_{12}H_6PbS_2O_6$ führte.*) Bei einem zweiten, dahin abgeänderten Versuche, dass der Schwefelsäure mehr Retén zugesetzt wurde, als sie zu lösen vermochte, schied sich beim Verdünnen ausser scheinbar unverändertem Retén ein weisses Pulver aus, welches für eine Sulfoverbindung gehalten aber nicht weiter untersucht wurde. Die mit kohlensaurem Blei gesättigte Flüssigkeit

---

*) Abgeleitet aus erhaltenen 26,92 p.C. Kohlenstoff, 2,30 p.C. Wasserstoff und 42,82 p.C. Bleioxyd.

machen es nicht unwahrscheinlich, dass es Salze mit
schiedenem Wassergehalte gebe, was jedoch weiteren
tersuchungen auszumitteln vorbehalten bleiben muss;
dem dort ausführlich angegebenen Versuche aber sch
mir hervorzugehen, dass es ein Salz mit 10 Atomen K
stallwasser giebt, denn ein solches würde 14,53 p.C. W
ser enthalten, während das meinige 14,46 p.C. nicht
beim Erhitzen verlor, sondern auch nach dem Erka
wieder anzog.

		Berechnet.	Gefunden.
1 At. Baryumsalz	6616,54	85,47	85,54
10 At. Wasser	1125,00	14,53	14,46
	7741,54	100,00	100,00

Bei der trocknen Destillation giebt das Baryum
eine nicht unbedeutende Menge eines in der Wärme
sigen, beim Erkalten aber festwerdenden und mit Pik
säure eine in gelben Nadeln krystallisirende Verbind
eingehenden Destillationsproductes; ob diess Retèn
wie man aus der Aehnlichkeit der beiden Pikrinsäure
bindungen schliessen könnte, muss noch näher ausgem
werden.

Die aus dem Baryumsalze durch Schwefelsäure
schiedene freie Disulforetènsäure wird beim Abdamp
gelinder Wärme syrupartig, und erstarrt nach dem E
allmählich zu einer wachsartig zähen Masse, in w
man unter dem Mikroskope eine krystallinische, a
worrenen Nadeln gebildete Structur erkennt. Diese
löste sich leicht in Alkohol und liess dabei ein
Menge eines weissen pulverförmigen, unlösliche
standes, welcher nichts anderes als schwefelsau
sein konnte. Die alkoholische syrupartige Lösu
beim freiwilligen Verdampfen die Säure anfan
grösseren Nadeln ab, als die wässrige, erstarrte
so wie diese. Bei der trocknen Destillation
diese Masse sehr auf, entwickelt schweflige
giebt ein beim Erkalten erstarrendes Destillati
welches sich dem beim Baryumsalze erwähnten
verhält, und wie dieses einer weiteren U
bedarf.

Mit der Schwefelsäure geht die Disulforetènsäure, wie ich schon angeführt habe, eine Verbindung ein, welche sich aus der Auflösung des Retèns in Schwefelsäure auf die oben erwähnte Weise ausscheidet, sobald sie hinreichend gesättigt ist. Für die Darstellung dieser Verbindung ist es zweckmässig, eine nicht ganz concentrirte Säure anzuwenden, und ich erhielt sie in grosser, jedoch das oben angegebene Verhältniss nicht erreichender Menge, als ich in 50 Grm. einer aus 100 Th. erstem Hydrat und 4,5 Th. Wasser bereiteter Säure 6 Grm. Retèn auflöste, wobei ich zur Beschleunigung der Auflösung bis + 50° C. erwärmen konnte, ohne dass dabei schweflige Säure in erheblicher Menge sich bildete. Dass die auf diese Weise erhaltene krystallinische Masse in der That Schwefelsäure chemisch gebunden enthält, dafür liefert folgende Berechnung des obenangeführten Versuches den Beweis. 20 Grm. der durch Auflösen von 30 Grm. Retèn in 250 Grm. Schwefelsäure erhaltenen breiartigen Krystallmasse gaben durch Einsaugen der Mutterlauge durch einen Ziegelstein 6 Grm. ziemlich trocknen krystallinischen Rückstandes, demzufolge enthielt aber die ganze Menge 84 Grm. der krystallinischen Verbindung. Da nun 30 Grm. Retèn nur ungefähr 42,2 Grm. Disulforetènsäure geben können, so musste wenigstens ebensoviel freie Schwefelsäure sich mit ihr verbunden haben. Um diese Zahl einigermaassen zu controliren, wurden obige 6 Grm. der krystallinischen Verbindung mit einem Ueberschusse von kohlensaurem Baryt behandelt, und aus dem erhaltenen Niederschlage der Ueberschuss davon durch Chlorwasserstoffsäure wieder ausgezogen, wodurch 8,290 Grm. schwefelsaurer Baryt erhalten wurden, welche einem Gehalte von 58,13 p.C. Schwefelsäurehydrat entsprechen. Diese Menge beträgt für jene 84 Grm. der Doppelsäure 48,8 Grm. und es konnten also nur noch 35,2 Grm. Disulforetènsäure darin enthalten sein, so dass die an den 42,2 Grm. der letzteren noch fehlenden 7 Grm. (oder 16,6 p.C. der ganzen Menge) in der von dem Ziegelsteine aufgesogenen Mutterlauge zurückgeblieben sein mussten. Diese Mutterlauge enthält auch in der That noch einen reichlichen Gehalt an Disulforetènsäure, denn

beim Anziehen von Wasser aus der Luft trübt sie
und es scheiden sich aus ihr, wie man durch das M
kop erkennt, ölartige Tropfen aus, welche sich erst
Zusatze von mehr Wasser wieder auflösen. Versuch
aus diesen Daten eine Formel zu construiren, so k
die folgende einige Wahrscheinlichkeit für sich habe

$$C_{26}H_{18}S_4O_{12} + 10SHO_4$$

wie diess aus der nachstehenden Vergleichung de
rechnung mit den gefundenen Zahlen gefolgert w
kann:

		In 100 Th. berechnet.	gefunden.	ode gefur
1 At. Disulforetènsäure	4928,00	44,555	41,87	44,5
10 At. Schwefelsäurehydrat	6132,60	55,445	58,13	61,8
	11060,50	100,000	100,00	106,4

Dieser Formel zufolge hätte das untersuchte Pr
noch 6,4 p.C. als Mutterlauge anhängende Schwefel
enthalten, und da für eine Formel mit 8 At. Schwefel
hydrat sich 19,68 p.C. eines solchen Ueberschusses er
hätten, so scheint mir diese letztere weniger Wahrs
lichkeit für sich zu haben. Ob ausser dem Hydratw
der Schwefelsäure noch Wasser in die Zusammense
der hier beschriebenen Doppelsäure eingehe, mus
dahingestellt sein lassen, glaube aber, dass nur die
foretènsäure vielleicht als Hydrat darin enthalten
könnte, was der Zukunft auszumitteln vorbehalten bl
muss. Es existirt aber eine Verbindung der Doppel
mit Wasser, welche jedoch wahrscheinlich weniger S
felsäure enthält. Löst man nämlich jene Doppelsäu
sehr wenig Wasser auf, und überlässt einen Tropfe
erhaltenen Lösung der freiwilligen Verdampfung, so
man unter dem Mikroskope darin bald prismatische
stalle entstehen, mit welchen sich die ganze Flüss
erfüllt, ohne jedoch ganz zu erstarren. Die Doppe
ist ferner sehr hygroskopisch, und 1 Grm. davon ha
Verlaufe von 2 Tagen 0,754 Grm. an Gewicht zugenon
bei längerem Stehen fand ich nach einem sehr h

Tage das Gewicht der ganzen Masse nur noch 1,640 Grm., am andern Morgen aber schon wieder 1,714 Grm. betragend. Eine solche wasserhaltige Verbindung erhielt ich wahrscheinlich, als ich auf folgende Weise verfuhr. In 250 Grm. Schwefelsäure von 1,850 spec. Gew. wurden allmählich 30 Grm. Retèn eingetragen; als sich aber nach vollständiger Auflösung bei der gewöhnlichen Temperatur noch keine Ausscheidung der Doppelsäure einstellen wollte, wurden noch 7,5 Grm. Retèn zugesetzt. Nachdem auch diese Menge aufgelöst war, begann zwar die gewünschte Ausscheidung, allein in viel geringerer Menge, als bei der weniger concentrirten Säure. Diese Verschiedenheit des Verhaltens dem geringeren Wassergehalte der Säure zuschreibend, setzte ich einem Theile der sehr dickflüssigen Auflösung allmählich Wasser hinzu, wobei sich anfangs unter Erwärmen eine dickflüssige Masse von theerartigem Ansehen abschied, von welcher die noch immer starke Schwefelsäure abgegossen werden konnte, und welche vielleicht die reine Disulforetènsäure ist. Beim Zusatze von mehr Wasser löste sich alles wieder, durch eine dem Gewichte der Auflösung gleiche Menge Wasser aber erhielt ich eine Flüssigkeit, welche in der Wärme eine vollkommene Auflösung bildete, beim Erkalten aber ein krystallinisches Product absetzte; dieses konnte nun durch gewöhnliches Fliesspapier von der Mutterlauge getrennt werden, ohne dass das Papier merklich angegriffen wurde, und es ist diess Präparat, über dessen Zusammensetzung ich keine Versuche angestellt habe, jedenfalls ein von dem obenbeschriebenen verschiedenes.

Um zu versuchen, ob nicht die von dem zuletzterwähnten Präparate abfiltrirte Mutterlauge vielleicht bei höherer Temperatur noch auf neues Retèn einwirke, erhitzte ich 5 Grm. von letzterem mit 100 Grm. der Mutterlauge; als aber selbst beim Kochpunkte keine Einwirkung ersichtlich war, fing ich an der Flüssigkeit Schwefelsäurehydrat zuzusetzen und weiter zu erhitzen. Lange aber schwamm das geschmolzene Retèn unangegriffen auf der Flüssigkeit, und erst als ich 200 Grm. Schwefelsäurehydrat zugesetzt hatte, fand bei einer Temperatur von + 170 bis

180° C. eine Einwirkung eigenthümlicher Art statt. bildete sich nämlich in der schwarzgrünen Flüssigkeit ei theerartige Masse von derselben Farbe, welche auf d Oberfläche schwamm und sich an die Wände des Gefäss so wie an das zum Umrühren gebrauchte Thermomet ansetzte, und deren Menge sich mit dem allmählich Verschwinden des Retèns ansehnlich vermehrte. Als ke Retèn mehr zu bemerken war, wurde die Operation unte brochen; nach dem Erkalten war die ausgeschiedene Mas ziemlich fest geworden, so dass die saure Flüssigkeit dav abgegossen werden konnte. Sie stellte eine schwarzgrün etwas brüchige, aber zugleich zähe, gleichsam harzig Masse dar, welche sich beim Uebergiessen mit Wass durch Ausscheiden einer kleinen Menge eines weisse Körpers mit einem weissen Ueberzuge bedeckte, allmählic aber unter Zurücklassung dieses Körpers grösstentheil löste. Beim Filtriren der Auflösung verstopfte diese Körper sehr bald die Poren des Papiers, und die Filtratio ging ungemein langsam vor sich; voraussetzend, dass de das Durchgehen der Flüssigkeit hindernde Körper in Aethe löslich sei, versetzte ich die Flüssigkeit mit einem Ueber schusse davon und schüttelte sie stark durch. Zwar löst sich dadurch der aufgeschlämmte Körper nicht in dem Aethe auf, allein er sammelte sich grösstentheils in der in de wässrigen Flüssigkeit stehenden Aetherschicht und an de Grenze derselben an, und nachdem die unterstehende Flüs sigkeit mittelst eines Hebers abgezogen worden war, gin sie nun ziemlich gut durch das Filter. Aus dem klare Filtrate schied sich beim Sättigen mit Ammoniak ein Ni derschlag aus, welcher in der Flüssigkeit suspendirt bliel und beim Bewegen derselben das eigenthümliche Flimmer des aufgeschlämmten Thons in sehr hohem Grade zeigt also jedenfalls eine krystallinische Structur besass, obgleic eine solche unter dem Mikroskope selbst bei starker Ver grösserung nicht deutlich erkannt werden konnte; aus erschien dieser Niederschlag nicht momentan beim Zu setzen des Ammoniaks, sondern erst einige Augenblick nach demselben, was ebenfalls für seine Ausscheidung i krystallinischem Zustande spricht. Auf einem Filter g

sammelt, mit Wasser ausgewaschen und getrocknet, hat dieser Körper folgende Eigenschaften:

In Aether, Benzin und Schwefelkohlenstoff ist er fast unlöslich, und dadurch ist ein leichtes Mittel gegeben, ihn von etwa noch beigemengtem, unveränderten Retén zu trennen, so dass man die Behandlung der sauren Flüssigkeit mit Aether und ihr Filtriren vor dem Fällen mit Ammoniak unterlassen kann.

In Alkohol ist er schon bei der gewöhnlichen Temperatur nicht unbedeutend löslich, sehr viel leichter löslich aber ist er darin bei der Siedhitze, und aus dieser Lösung schiesst er beim Erkalten in dünnen mikroskopischen Blättern an, welche entweder gruppenartig vereinigt als sandiges, sehr leichtes Pulver erscheinen, oder auch als zusammenhängende Krusten auftreten.

In Wasser ist der neue Körper bei der gewöhnlichen Temperatur nur sehr wenig löslich, in der Siedehitze bedeutend mehr; nach dem Erkalten findet zuweilen aus einer solchen Auflösung gar keine Ausscheidung statt, concentrirt man aber eine solche Lösung durch Abdampfen, oder kocht man Wasser anhaltend mit einem Ueberschuss der Substanz, so setzt sie sich nach dem Erkalten, wobei die Lösung zuerst opalisirt, allmählich in höchst dünnen, aber ziemlich grossen Blättern ab, so dass man sich des Wassers auch zum Umkrystallisiren bedienen kann. Zuweilen erhielt ich sie dabei auch in nadelförmigen Krystallen, welche aber bei der Betrachtung unter dem Mikroskope sich als aus vielen Individuen zusammengesetzt ergaben und wahrscheinlich durch An- und Uebereinanderlagerung von Blättern entstanden waren.

In verdünnter Schwefelsäure, Chlorwasserstoffsäure und selbst Salpetersäure löst sich der neue Körper beim Kochen reichlich auf, und in diesen Lösungen bilden sich beim Erkalten Ausscheidungen von flockiger oder selbst gelatinöser Beschaffenheit, über deren Natur ich im Unklaren geblieben bin, welche aber wenigstens theilweise aus unveränderter Substanz bestehen; beim Versetzen der heissen Lösungen mit Ammoniak scheidet sich der neue Körper unverändert in feinen Blättern wieder aus. Beim

Kochen mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure aber
hält man eine Verbindung der beiden Substanzen, wel
sich in der heissen Flüssigkeit als geschmolzene, ölart
Masse auf dem Boden des Gefässes ansammelt und b
Erkalten krystallinisch erstarrt; aus der heissfiltrirten
sung setzen sich sehr feine, mikroskopische Krystallnad
ab, welche wahrscheinlich dieselbe Verbindung sind. D
man es in der That mit einer Verbindung zu thun
geht unzweifelhaft aus dem Verhalten der erstarı
Tropfen gegen Wasser hervor; beim Zusammenbrin
damit zersetzen sie sich nämlich augenblicklich, jedenf
durch Entziehung der Säure, denn sie verändern da
wie man durch das Mikroskop ganz deutlich erkennt,
eine auffallende Weise ihre Structur und schwellen
einem bedeutend grösseren Volumen an.

Von den organischen Säuren habe ich nur das V
halten der Oxalsäure und Pikrinsäure näher untersu
und mit beiden krystallinische Verbindungen von
grösserer Beständigkeit als die obenerwähnte erhalten.

Eine wässrige, kalt gesättigte Auflösung von O
säure mit einem Ueberschusse des neuen Körpers geko
und heiss filtrirt, trübt sich beim Abkühlen und setzt
erst einen Theil des Aufgelösten in unverändertem
stande ab; filtrirt man aber nochmals, ehe die Flüssig
vollkommen erkaltet ist, so erhält man eine klare Lösu
aus welcher sich nach einiger Zeit ein weisses Pulver
setzt, welches man unter dem Mikroskope als aus krys
linischen Körnern bestehend erkennt. Mit Wasser k
man diese Verbindung, scheinbar ohne dass sie zers
wird, auswaschen, und sie scheint mir sehr geeignet
Ausmittelung des Atomgewichtes des neuen Körp
wozu ich sie leider wegen Mangel an Substanz nicht
nutzen konnte.

Eine wässrige Auflösung von Pikrinsäure löst b
Erhitzen eine beträchtliche Menge des neuen Körpers
und beim Erkalten gesteht sie gallertartig; als ich e
solche gallertartige Masse auf ein Filter brachte, ging
nichts davon durch, und nur durch Aufstreichen auf v
fach zusammengelegtes Fliesspapier konnte ich die Fl

sigkeit einigermaassen von dem darin suspendirten Körper trennen, welcher beim Trocknen als eine das Papier bekleidende und ihm stellenweise ziemlich fest anhaftende blattartige Masse von dunkelorangegelber Farbe zurückblieb. Bei Anwendung von Alkohol als Lösungsmittel kann man diese Verbindung in mikroskopischen nadelförmigen, tiefgelben Krystallen erhalten, und einen etwaigen Ueberschuss von Pikrinsäure mit Benzin ausziehen, worin die Verbindung wenigstens ungemein schwer löslich ist. Eine mit einer so dargestellten Verbindung angestellte Analyse hat mir sowohl für den Kohlenstoff und Wasserstoff, als auch für den Schwefelgehalt Zahlen gegeben, welche der später mitzutheilenden Analyse der reinen Substanz und der daraus abgeleiteten Formel ziemlich entsprechen; da ich aber von der Reinheit der Verbindung nicht hinreichend überzeugt war, unterlasse ich die Mittheilung ihrer Resultate.

Ueber das Verhalten des neuen Körpers gegen Wasser und verdünnte Säuren habe ich noch zu erwähnen, dass er sich mit ersterem nur schwer benetzt, in letzteren aber sich leicht zertheilt und damit beim Kochen etwas seifenartig schäumt.

Concentrirte Schwefelsäure wirkt energisch auf den neuen Körper ein; beim Uebergiessen damit färbt er sich anfangs roth und geht in einen halbflüssigen Zustand über, dann aber löst er sich, wenn die Schwefelsäure in hinreichender Menge vorhanden ist, darin vollkommen zu einer rothen Flüssigkeit auf. Beim Anziehen von Wasser aus der Luft trübt sich diese Auflösung durch Ausscheidung eines flockigen Körpers, setzt man jedoch gleich etwas mehr Wasser hinzu, so bildet sich unter Erwärmen eine klare Auflösung, aus welcher sich beim Erkalten Krystallnadeln in grosser Menge abscheiden. Beim Sättigen mit Ammoniak giebt diese Lösung keinen Niederschlag, und beim Abdampfen scheidet sich neben schwefelsaurem Ammoniak noch ein anderes Ammoniaksalz in mikroskopischen körnigen Krystallgruppen von geringerer Löslichkeit als jenes aus; der Körper hat also eine Metamorphose erlitten und ist wahrscheinlich in eine Sulfo-

säure übergegangen, welche jedoch nicht mit der *Disulforeténsäure* identisch ist.

Wässriges Ammoniak löst den neuen Körper beim Kochen in ziemlich bedeutender Menge auf, und aus der filtrirten Lösung scheiden sich beim Erkalten sehr feine mikroskopische, haarförmige Krystalle aus, welche fächer- oder besenartig verbunden und dabei mehr oder weniger gekrümmt oder sogar lockenartig aufgerollt sind. In wässriger Lösung von Aetzkali fand ich den Körper nur sehr wenig löslich, weiter aber habe ich die Einwirkung des Aetzkali auf ihn noch nicht studirt.

Beim Erhitzen schmilzt der neue Körper erst bei anfangender Zersetzung, wobei er sich schwärzt, einen kohligen Rückstand lässt und ein festes Destillationsproduc giebt, welches die leichte Löslichkeit in Aether und di Fähigkeit, mit Pikrinsäure eine gelbe krystallinische Verbindung eingehen zu können, mit dem *Retén* gemein hat.

Bei der geringen Menge von Substanz, welche mi zu Gebote stand, konnte ich nur eine Elementaranalyse und eine Schwefelbestimmung des neuen Körpers ausführen, beide aber sind als vollkommen gelungen zu betrachten.

I. 0,393 Grm. der aus Alkohol krystallisirten und bei + 100° C. getrockneten Substanz gaben 0,932 Grm. Kohlensäure = 65,23 p.C. Kohlenstoff, und 0,215 Grm. Wasser = 6,0785 p.C. Wasserstoff.

II. 0,188 Grm. Substanz von derselben Bereitung gaben ferner 0,133 Grm. schwefelsauren Baryt, welche 9,74 p.C. Schwefel entsprechen.

Diese Zahlen führen aber zu der Formel:

$$C_{36}H_{20}S_2O_8.$$

		Berechnet.	Gefunden.
C_{36}	2700,00	65,03	65,23 } I.
H_{20}	250,00	6,02	6,08 } I.
S_2	401,50	9,67	9,74 II.
O_8	800,00	19,28	
	4151,50	100,00	

Demzufolge ist der neue Körper ein Sulfoid und enthält die Elemente von 1 At. *Monosulforeténsäure* und von 2 At. Wasser. Dass er aber nicht als ein solches Säure

hydrat betrachtet werden kann, geht klar aus seinen Eigenschaften hervor, welche vielmehr denen einer Base entsprechen. Die Einwirkung der concentrirten Schwefelsäure ist mit der Formel sehr gut im Einklange, wenn man annimmt, dass sie dem Körper 2 At. Wasser entzieht und ihn in *Monosulforetensäure* umwandelt.

Bei der noch zu mangelhaften Kenntniss dieses Körpers halte ich es noch für zu früh, ihn mit einem Namen zu belegen; sollte ich so glücklich sein, noch einmal neues Beten zu erhalten, so werde ich eine weitere Verfolgung der bereits erhaltenen Resultate nicht unterlassen.

XXXIX.

Titrirmethode zur quantitativen Bestimmung der Gerbsäuren.

Von

Dr. Robert Handtke,

Assistent am acad. Laboratorium in Tharand.

So leicht und sicher die qualitative Bestimmung der Gerbsäuren ist, so schwierig und unsicher ist zur Zeit noch die quantitative Bestimmung derselben.

Unter den bekannten Methoden zu diesem Zwecke ist besonders die, in neuerer Zeit von Dr. Fleck mitgetheilte, als zweckmässig zu erwähnen, welche sich auf die Fällung der Gerbsäuren durch essigsaures Kupferoxyd gründet.

Bevor mir jedoch die genannte Methode bekannt wurde, bemühte ich mich ebenfalls, ein Verfahren zu ermitteln, um mit möglichster Genauigkeit und Schnelligkeit, namentlich für technische und physiologische Zwecke, die Menge der Gerbsäure in den Gerbmaterialien zu ermitteln, wozu mir die Zusendung mehrerer Sorten Eichen-

rinde, zur Bestimmung des Werthes derselben, Veranlassung gab. Zu diesem Zwecke prüfte ich verschiedene Metalloxydsalze, und fand im essigsauren Eisenoxyd, unter gewissen Bedingungen angewendet, ein Mittel, welches dem Bedürfnisse vollkommen entsprach.

Eine essigsaure Eisenoxydlösung, wie sie in den Apotheken unter dem Namen *Liquor ferri oxydati acetici* vorräthig gehalten wird, mit Wasser verdünnt, zu einer verdünnten Gerbsäurelösung gesetzt, bewirkt zwar eine Fällung der Gerbsäure, allein das gebildete gerbsaure Eisenoxydoxydul ist so fein, dass es sich lange Zeit in der Flüssigkeit suspendirt erhält und selbst durch Filtriren kein klares Filtrat erzielt werden kann, ein Verhalten, welches auch bei der Anwendung von Eisenchlorid und schwefelsaurem Eisenoxyd wahrgenommen wurde. Um diesem Uebelstande zu begegnen und eine schnelle Abscheidung zu bewirken, stellte ich verschiedene Versuche an. Mit der grössten Vollständigkeit und Leichtigkeit kann diese Abscheidung erreicht werden, wenn der Flüssigkeit eine verdünnte Lösung von essigsaurem Natron und etwas freier Essigsäure hinzugefügt wird; die Filtration geschieht sehr rasch, und das Filtrat ist vollkommen farblos. Anstatt jedoch die letztgenannte Lösung für sich anzuwenden, fand ich es für zweckmässiger und einfacher, sie mit der essigsauren Eisenoxydlösung zu vermischen.

Zur weiteren Prüfung der genannten Mischung fertigte ich mir zunächst eine Lösung von 0,5 Grm. getrockneter reiner Gerbsäure in 100 C.C. Wasser, brachte davon 10 C.C. mit Hülfe einer Pipette in eine Glasschale, fügte noch ebenso viel Wasser hinzu und liess, unter fortwährendem Bewegen der Flüssigkeit mit einem Glasstabe, die angegebene Eisenmischung aus einer in $\frac{1}{10}$ C.C. getheilten Bürette tropfenweise hinzufliessen. Es erzeugte sich zuerst eine gleichförmige, blauschwarzgefärbte Flüssigkeit, bei weiterem Zusatz von Eisenlösung trat ein Punkt ein, wo sich der Niederschlag bildete, und, nachdem die Flüssigkeit noch eine kurze Zeit bewegt worden war, [illegible] Boden der Schale absetzte. Die Bildung des Niederschl[illegible]

zeigt zugleich das Ende der Operation an, und ist so genau zu beobachten, dass die Anwendung eines Indicators völlig überflüssig ist.

Um mich von der Tauglichkeit der Eisenlösung zur quantitativen Bestimmung zu überzeugen, führte ich noch folgende Versuche aus: Es wurden mehrmals 10, 5 und 1 C.C. Gerbsäurelösung herausgenommen, verdünnt, mit Eisenlösung versetzt und die Anzahl der verbrauchten Cubikcentimeter notirt.

Vier Versuche mit 10 C.C. Säurelösung erforderten:

10,9
10,8
11,0
11,0 } C.C. Eisenlösung

43,7 im Mittel 10,925.

Vier Versuche mit 5 C.C. Säurelösung erforderten:

5,5
5,4
5,6
5,6 } C.C. Eisenlösung.

22,0 im Mittel 5,5.

Vier Versuche mit 1 C.C. Säurelösung erforderten:

1,1
1,0
1,2
1,1 } C.C. Eisenlösung

4,4 im Mittel 1,1.

Es wurden ferner vier Mal 0,1 Grm. getrocknete Gerbsäure in Wasser gelöst, mit Eisenlösung versetzt, der Niederschlag abfiltrirt, ausgewaschen, getrocknet und geglüht, mit etwas Salpetersäure befeuchtet, nochmals geglüht und alsdann gewogen. Die Menge des erhaltenen Eisenoxyds betrug in jedem einzelnen Versuche:

0,0455 Grm.
0,0460 „
0,0456 „
0,0458 „

Die vorstehend erhaltenen Resultate zeigen eine solche Uebereinstimmung unter einander, wie man sie von einer Bestimmungsmethode nur erwarten kann. Desshalb trug ich kein Bedenken, diese Titrirmethode, welche sich durch ihre Einfachheit und schnelle Ausführbarkeit auszeichnet, zur quantitativen Bestimmung zu benutzen, nachdem ich mich ferner durch Versuche überzeugt hatte, dass durch die Gegenwart der freien Essigsäure die Fällung der Gallussäure, aus verdünnten Lösungen, verhindert wird.

Die oben angeführten Data bilden mithin die Grundlage meiner Titrirmethode zur Bestimmung der Gerbsäure in den Gerbmaterialen, und es ist nur noch nöthig, etwas über die Darstellung der Normalflüssigkeiten, sowie über die Ausführung der Operation selbst, mitzutheilen.

Es sind zwei Flüssigkeiten erforderlich, eine Eisenlösung und eine Gallusgerbsäurelösung, welche man auf folgende Weise erhält:

1) *Darstellung der Eisenoxydlösung.*

Am zweckmässigsten verwendet man hierzu die in den Apotheken vorräthig gehaltene essigsaure Eisenoxydflüssigkeit von 1,140—1,145 spec. Gew.; oder eine beliebige Menge Eisenchloridlösung wird mit Aetzammoniak versetzt, der Niederschlag vollständig ausgewaschen, auf eine dichte Leinwand gebracht, und durch allmähliches Pressen das Wasser so viel wie möglich zu entfernen gesucht. Das noch feuchte Eisenoxydhydrat bringt man hierauf in eine Flasche, übergiesst es mit so viel concentrirtem Essig, dass nach öfterem Umschütteln nur noch ein kleiner Theil Eisenoxyd ungelöst zurückbleibt. Die erhaltene Lösung bringt man durch Zusatz von Wasser auf das oben angegebene specifische Gewicht. Von dieser Flüssigkeit wägt man 16 Grm. ab, fügt 8 Grm. concentrirte Essigsäure hinzu und verdünnt mit so viel Wasser, dass das Ganze ein Liter beträgt; in dieser Mischung löst man alsdann 16 Grm. krystallisirtes essigsaures Natron auf. Hierbei muss ich bemerken, dass man, um ein haltbares Präparat

zu erzielen, besonders auf das angegebene specifische Gewicht der essigsauren Eisenoxydflüssigkeit zu achten hat; ferner ist die Gegenwart freier Essigsäure auch desshalb nothwendig, weil sie die Zersetzung verhindert. Eine solche saure Lösung lässt sich mehrere Monate hindurch aufbewahren, ohne irgend eine Trübung zu erleiden, dieselbe tritt aber sehr bald ein, wenn eine Lösung ohne Essigsäure hingestellt wird.

2) *Darstellung der Gallusgerbsäurelösung.*

Die käufliche Gallusgerbsäure giebt beim Auflösen in Wasser keine klare Flüssigkeit, sondern ist durch feinvertheilte Harz- und Fetttheilchen trübe, welche sich auch durch Filtriren davon nicht trennen lassen. Um eine harz- und fettfreie Gerbsäure zu erhalten, löste ich die käufliche in wasserhaltigem Aether, trennte die ätherische Flüssigkeit von der unteren wasserhaltigen, übergoss letztere mit Wasser, filtrirte die Lösung, dampfte sie im Wasserbade ein und trocknete den Rückstand bei 100° C. vollständig aus. Die so gereinigte Gerbsäure giebt eine ganz klare Lösung.

Von der gereinigten und getrockneten Gerbsäure werden 0,5 Grm. abgewogen und in 100 C.C. Wasser gelöst, mithin enthält jeder Cubikcentimeter 0,005 Grm. reine Gerbsäure.

Nach dieser Normalgerbsäurelösung stellt man den Titer der vorigen Eisenlösung in folgender Weise: 5 C.C. Gerbsäurelösung werden mittelst einer Pipette in ein Glasgefäss gebracht (am zweckmässigsten eignet sich eine ziemlich halbkugelige Glasschale dazu, weil sich darin die Bildung des Niederschlages mit Genauigkeit beobachten lässt), welches sich auf einer weissen Unterlage befindet, dann lässt man tropfenweise aus einer in $\frac{1}{10}$ C.C. getheilten Bürette, unter fortwährendem Bewegen der Flüssigkeit, die Eisenlösung hinzufliessen, was so lange fortgesetzt wird, bis sich eben der Niederschlag zu bilden anfängt; bewegt die Flüssigkeit etwas stärker, wodurch die Abscheidung befördert

wird, und die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit wird vollkommen hell erscheinen. Zur Controle ist es nöthig, diese Prüfung mehrmals auszuführen. Bei einer solchen Titerstellung wurden von 5 C.C. Gerbsäurelösung bei viermaliger Wiederholung erfordert:

$$\left.\begin{array}{r}5{,}5\\5{,}4\\5{,}6\\5{,}5\end{array}\right\}\text{C.C. Eisenlösung}$$

$$\overline{22{,}0}\ \text{im Mittel } 5{,}5\ \text{C.C.}$$

Da nun 5 C.C. dieser Normalgerbsäurelösung **0,025** Gr. reine Gerbsäure enthalten, so entspricht jeder einzelne Cubikcentimeter Eisenlösung

$$\frac{0{,}025}{5{,}5} = 0{,}004546\ \text{Grm. Gerbsäure.}$$

Mithin ist nur nöthig, die verbrauchte Anzahl Cubikcentimeter Eisenlösung, bei irgend einer Bestimmung, mit *der* Menge Gerbsäure zu multipliciren, welche bei der Titerstellung für einen Cubikcentimeter gefunden worden ist; in dem angeführten Falle demnach mit **0,004546**, was dann leicht in Procente überzuführen ist.

Will man den Gerbstoff in irgend einem Gerbmaterial bestimmen, so wägt man von der bei **100°** getrockneten und gepulverten Substanz, wenn sie sehr gerbstoffreich ist, **1** Grm., von einer weniger reichen **2—3** Grm. ab, kocht sie mehrmals mit Wasser aus, bringt die filtrirte Flüssigkeit auf **120—150** C.C., und verwendet davon **5—10** C.C. zur Prüfung. Es ist auch hier wiederum zweckmässig, die Prüfung mehrmals zu wiederholen und aus den erhaltenen Resultaten das Mittel zu nehmen.

Enthält die Substanz zugleich Gallussäure, so wird die Flüssigkeit, aus oben angeführtem Grunde, nicht vollkommen klar, immerhin aber lässt sich die Fällung der Gerbsäure deutlich beobachten.

Bei der Prüfung dieser Lösung gegen andere Gerbsäuren, wurde ich leider in meiner Hoffnung, sie für alle gerbsäurehaltigen Substanzen benutzen zu können, einigen

Grösse zu erhalten, wurden noch einige Versuche na der von Drevermann*) vorgeschlagenen Methode, mö lichst grosse Krystalle von in Wasser unlöslichen Su stanzen zu erhalten, gemacht.

In zwei Kolben von 4 Zoll Höhe wurden gerin Mengen von geglühtem kohlensauren Natron in den ein und geglühtem Chlorcalcium in den andern gethan, d selben langsam mit Wasser gefüllt und mittelst eines P tindrahtes, dessen beide Enden um die Hälse der Kolb geschlungen waren, so an einen 6 Zoll hohen Cylind gehängt, dass sich der eine Kolben an der inneren Sei der andere an der Aussenseite des Cylinders befand. Di ser Cylinder wurde darauf in einen grösseren 9 Zoll hoh Cylinder gestellt, an dessen Boden eine Glasplatte gele war, nun erst der innere Cylinder mit Wasser, das m ganz langsam an die Wand desselben hinablaufen lie und dann ebenso der äussere Cylinder mit Wasser gefül und dieser dann mit einem Glasdeckel bedeckt. Die be den Salze lösten sich in dem Wasser wohl schnell a das Chlorcalcium fast augenblicklich, wobei sich ein Menge Blasen an der innern Wand des Kolbens bildete die erst nach Wochen verschwanden, das kohlensaure N tron langsamer, vollständig erst nach einigen Tagen, d Vermischung und die gegenseitige Zersetzung der beid Auflösungen konnte indessen doch nur äusserst langs vor sich gehen, da sie Schwierigkeiten hatten, aus d engen Hälsen der Kolben heraus und über den Rand d innern Cylinders zu gelangen.

So blieb der Cylinder mehrere Jahre stehen, ehe untersucht wurde, in welcher Zeit sich sowohl auf d Oberfläche des Wassers, als auch auf dem Rande und de innern oberen Theile des innern Cylinders, auf sein äusseren Fusse und der Glasplatte am Boden ein dünn Absatz von kohlensaurem Kalk gebildet hatte, der a prismatischen Krystallen bestand, die unter dem Mikr kop betrachtet durch ihre Form sich sogleich als Arago

*) Vergl. Ann. d. Chem. u. Pharm. von 1854, neue Reihe Bd. X p. 11.

zu erkennen gaben. An der Oberfläche des Wassers waren sie bündelartig gruppirt, an den Seiten des innern Cylinders garbenförmig, wie diess bei dem natürlichen Aragonit häufig und bei dem Aragonit in dem Harn der Kaninchen*) gewöhnlich vorkommt. Es hatte sich also hier *Aragonit bei der gewöhnlichen Temperatur gebildet.*

Da bei dem beschriebenen Apparate eine Reaction der Auflösungen auf einander nur sehr langsam vor sich gehen konnte, so wurde ein neuer Versuch gemacht, wobei die Auflösungen concentrirter genommen und die Vermischung erleichtert wurde. Statt der Kolben wurden zwei beinahe 4 Zoll grosse Cylinder genommen, und in den einen wurde eine gewisse Menge kohlensaures Natron, ungefähr von der Grösse dreier Erbsen, in den andern eine ähnliche Menge geglühtes Chlorcalcium gethan. Die Cylinder wurden ganz vorsichtig mit Wasser gefüllt, und dann neben einander in einen 9 Zoll hohen Cylinder gestellt, auf dessen Boden eine Glasplatte gelegt war. Durch 2 Platindrähte wurde eine Verbindung der beiden inneren Cylinder bewerkstelligt und dann auch der äussere Cylinder vorsichtig bis zum Rande mit Wasser gefüllt und mit einer Glasplatte bedeckt.

Die Salze lösten sich unter denselben Erscheinungen auf wie bei dem vorigen Versuche. Schon nach einigen Tagen bildete sich in dem Natroncylinder, der die Auflösung des schwerer löslichen Salzes enthielt, innen am oberen Rande ein ringförmiger Anflug, der sich mit der Zeit etwas vermehrte und zuletzt sich mit einem kleinen fasrigen Anfluge bedeckte. In beiden Cylindern bildete sich ferner nach und nach ein geringer grüner Bodensatz, der grösstentheils aus Priestley'scher Materie bestand und in dem Cylinder mit kohlensaurem Natron nicht weit vom Boden eine Flocke, die sich bei der späteren Untersuchung als Schimmel erwies.

Nach gerade einem Monat wurde der Versuch unterbrochen, der Verbindungsdraht der kleinen Cylinder und

*) Vergl. die zweite Abhandlung Taf. II, Fig. 12 in den Abhandl. d. Königl. Acad. d. Wissensch. vom Jahre 1859.

diese selbst wurden herausgenommen, und der Inha eines jeden in ein besonderes Gefäss gegossen, wobei de Schimmel des Cylinders mit kohlensaurem Natron m herausfloss und gesammelt werden konnte.

Man fand den Draht an dem Ende, das in den Na troncylinder hineingeragt hatte, mit Kalkspathrhomboëder bedeckt, die schon mit blossen Augen, noch besser mi der Lupe, erkannt werden konnten, während das ander Ende ganz frei von jedem Anfluge war. Eben solch grosse, mit blossen Augen erkennbare Rhomboëder sasse einzeln auf dem oberen abgeschliffenen Rand des Natron cylinders; sie fanden sich zusammengehäufter in eine ringförmigen Zone unter dem Rande und zogen sicl vereinzelt noch mehr hinunter. Ueber jener Zone von zusammengehäuften Rhomboëdern sassen Büschel von Aragonit. Der oben erwähnte Schimmel bestand unter dem Mikroskop aus dünnen durch einander geschlungenen Fäden, in welchen lauter sechsseitige Tafeln von Kalkspath sassen, die zuweilen an den Rändern abgerundet waren, und sämmtlich oben in der Mitte eine Kugel von amorphem kohlensauren Kalk hatten. Der Bodensatz enthielt auch noch einzelne solcher Scheiben, die meisten aber bestanden aus den ähnlich gestalteten der Priestley'schen Materie; nach Ehrenberg, der sie untersuchte, hatten sie Aehnlichkeit mit einer Monade *Chlamidomas pulvisculus*.

Der Chlorcalciumcylinder war im Innern und auch auf der Aussenseite mit einzelnen Rhomboëdern bedeckt, im Ganzen sparsam, am häufigsten auf dem oberen Rande. Der geringe Bodensatz bestand aus denselben Scheiben wie der im Natroncylinder, und von der Art war auch der am Boden des äusseren Cylinders, doch sassen hier noch dazwischen einzelne grosse Rhomboëder. Als die Flüssigkeiten der beiden Cylinder mit einander vermischt wurden, entstand sogleich eine starke Trübung, zum Zeichen, dass der Process, als er unterbrochen wurde, noch lange nicht beendet war.

Es hatte sich also bei diesem Versuche noch Arago- nit und Kalkspath gebildet; um nun letzteren möglich zu vermeiden, wurde der Versuch noch einmal auf d

selbe Weise, nur mit geringeren Mengen der auf einander einwirkenden Salze, wiederholt. Statt einer Menge, die die Grösse von 3 Erbsen hatte, wurde nur eine solche von der Grösse einer Erbse genommen, sonst aber alles übrige unverändert gelassen. Der Apparat blieb auf diese Weise 6 Wochen stehen (vom 18. August bis 29. Sept.), wo er auseinander genommen wurde. Es hatte sich in dieser Zeit nur an dem oberen Rande und dem daran gränzenden Theile des Natroncylinders ein leiser Anflug gebildet, der oben zusammenhängend war, nach unten jedoch nur aus einzelnen Krystallen bestand, die stark glänzten und mit der Lupe deutlich zu sehen waren. Die Krystalle waren nach oben zu haarförmig, nach unten körnig, erstere waren Aragonit, letztere Rhomboëder von Kalkspath; die ersteren aber waren oben büschelförmig gruppirt, nach unten meistens einzeln aufgewachsen, und sechsseitige Prismen, die an dem freien Ende theils in eine Spitze ausliefen, theils mit einer Zuschärfung begrenzt zu sein schienen; zuweilen waren sie auch zu dreien rechtwinklig wie es schien, durch einander gewachsen. In dem Chlorcalciumcylinder war gar kein Absatz zu bemerken und eben so wenig an der innern Wand des äusseren Cylinders und nur an dem unbedeckten Theile der Glasplatte, worauf die inneren Cylinder standen, war sonst noch ein leiser Anflug von Aragonit zu sehen. Die Aragonitkrystalle in dem oberen Theile des Cylinders waren schon sehr gross, sie würden aber noch grösser geworden sein, wenn der Process länger gedauert hätte, denn auch jetzt, als er unterbrochen wurde, war er noch lange nicht beendet, da durch Vermischung der Flüssigkeiten der beiden kleinen Cylinder auch hier sogleich eine starke Trübung entstand.

Es hatte sich also auch hier noch Kalkspath gebildet, aber nur sehr wenig und nur an den tieferen Theilen des Cylinders, wo das kohlensaure Natron noch concentrirter war, an den oberen gar nicht. Wäre die Vermischung der beiden Auflösungen noch mehr erschwert wie bei dem ersten Versuche, so würde auch hier wohl nur allein Aragonit sich gebildet haben. Es geht aber aus allen diesen Versuchen bestimmt hervor, *dass auch Aragonit bei der gewöhn-*

lichen Temperatur sich bilden kann, wenn nur die Flüssi keiten, aus denen sich der kohlensaure Kalk absetzt, sel verdünnt sind. Da nun Aragonit sich aus concentrirtere Auflösungen nur bei höherer Temperatur bildet, so ergie sich, dass in diesem Fall kalte und heisse Auflösunge dieselben Erscheinungen liefern, wenn erstere nur mel verdünnt und letztere mehr concentrirt sind. Die höhe oder niedrigere Temperatur hebt also gewissermaasse die Wirkungen der grösseren oder geringeren Concentra tion auf; die grössere Temperatur entfernt die Atom die die grössere Concentration nähert, und die geringer Temperatur nähert die Atome, die die grössere Verdün nung entfernt hatte.

Diese Beobachtung bestätigt die Behauptung Bischof's dass die Bildung des Aragonits unabhängig von der Temperatur erfolgen könne*), und giebt die Umstände an unter welchen diess möglich ist. Sie erklärt das Vorkommen des Aragonits in den Sinterbildungen, in den in Gyps eingewachsenen Krystallen von Aragonien und der Pyrenäen, in den Schalen der Mollusken und überall we anzunehmen ist, dass er nicht in hoher Temperatur gebildet sein kann.

Dieselben Resultate wie bei den angegebenen Versuchen wurden nun auch bei der freiwilligen Verdunstung der Auflösung des kohlensauren Kalks in kohlensauren Wasser erhalten. In der vorigen Abhandlung**) hatte de Verf. die Erscheinungen beschrieben, die stattfinden, wenn man eine solche Auflösung in ein Becherglas giesst un ruhig stehen lässt. Es bildet sich dann durch Entweichung der Kohlensäure ausser dem Bodensatz sehr bald ein Decke von kohlensaurem Kalk, die, wie angegeben, au Rhomboëdern, und zwar stets den Hauptrhomboëdern vo Kalkspath besteht. Lässt man die Decke längere Zeit a der Flüssigkeit stehen und stärker werden, oder hebt ma sie ab, so dass dadurch Veranlassung zur Bildung ein neuen Decke gegeben wird, so bilden sich neben d

*) Vergl. d. erste Abhandl. in d. Schriften d. Acad. von 1856.
**) Dies. Journ. LXXXI, 383.

Rhomboëdern die beschriebenen sechsseitigen Tafeln und Scheiben von Kalkspath. Lässt man aber die Bildung noch länger stehen, oder hat man die neu gebildeten Decken wieder abgehoben, so fängt nun Aragonit an sich zu bilden, der sich in kleinen prismatischen, büschel- oder garbenförmig zusammengehäuften Krystallen auf den Rhomboëdern des Kalkspaths ansetzt. Hat man die Auflösung des kohlensauren Kalks 8 Tage lang an der freien Luft stehen lassen, nimmt man dann die Decke ab und filtrirt die Auflösung, so bildet sich nun gar kein Kalkspath. Die Bildung des Aragonits entsteht also auch hier erst, nachdem schon fast aller kohlensaurer Kalk sich abgesetzt hat, und die Auflösung nur noch äusserst verdünnt ist.

Verdunstung der Auflösung des kohlensauren Kalks in kohlensaurem Wasser auf der Glasplatte.

Wenn man einen Tropfen von der concentrirten Auflösung des kohlensauren Kalks in kohlensaurem Wasser auf eine Glasplatte tröpfelt, und denselben bei der gewöhnlichen Temperatur verdunsten lässt, so hinterlässt er einen runden Fleck, der in der Mitte lichter, von einem dunkleren Kreise eingeschlossen ist; bei einiger Grösse des Tropfens erscheint der letztere auch doppelt, wenn sich der Tropfen nach einiger Zeit zu einem kleineren Raum zusammengezogen hat. Betrachtet man den Fleck unter dem Mikroskop, so sieht man, dass der dunkle Rand desselben von lauter kleinen eng nebeneinander liegenden Kügelchen, das lichte Innere dagegen von kleinen zerstreuter liegenden Rhomboëdern oder runden Scheiben, die alle eine Kugel einschliessen, gebildet wird. Die am Rande eng neben einander liegenden Kügelchen werden nach dem Innern zu zerstreuter, und finden sich einzeln auch noch im Innern selbst, und ebenso finden sich auch einzelne Rhomboëder zwischen den gedrängter liegenden Kügelchen des Randes. Die Rhomboëder sind häufig zu mehreren zusammengehäuft.

Lässt man eine grössere Menge der Auflösung auf der Glasplatte verdunsten, so sind die Rhomboëder und

Scheiben grösser und können besser ihrer Gestalt nach erkannt werden. Die Rhomboëder liegen meistentheils mit einer Fläche auf der Glasplatte und erscheinen dann, wenn sie dünn sind, nur als rhombische Tafeln von $101\frac{1}{2}°$; selten sind sie etwas dicker so dass die Rhomboëderform mehr hervortritt; in anderen Fällen sind sie mit einer Seitenkante aufgewachsen oder mit der Basis, in welchem Fall sie oft verkürzt, als dreiseitige Pyramiden erscheinen. Die eine Kugel einschliessenden Scheiben liegen bald parallel mit der Glasplatte, bald in schiefer Stellung dagegen. Zuweilen sieht man fast gar keine kleinen Kugeln, die dunkeln Ränder bestehen dann auch aus Rhomboëdern und Scheiben, die in diesem Falle nur kleiner und zusammengehäufter sind; es hängt diess wohl von der Dicke oder Dünne der Tropfen ab. Aragonit erscheint bei diesen grossen und flachen Tropfen auch; in grösseren Krystallen und in grösserer Menge ganz am Rande, in sehr kleinen Krystallen und in geringer Menge in der Mitte.

Lässt man einen Tropfen von einer sehr verdünnten Auflösung auf der Glasplatte verdampfen, so sieht man gewöhnlich in dem Doppelkreis noch einen Kern, der aus Aragonit besteht; er hat die Form von sehr kleinen Stäbchen, die mehr oder weniger gerade, in verschiedenen Richtungen durcheinander liegen. Die Kreise selbst bestehen, wie bei den Tropfen einer concentrirteren Auflösung, aus sehr kleinen Kügelchen; sie sind aber breiter und die Kügelchen überhaupt vorherrschender; nach dem Innern kommen dann Rhomboëder, die aber bei den angestellten Versuchen stets mit der Hauptaxe aufgewachsen waren und als dreiseitige Pyramiden erschienen.

Es bilden sich also auch bei der *Verdunstung der Tropfen: Kreide in kleinen Kügelchen, Kalkspath in Rhomboëdern und Scheiben, und Aragonit in kleinen Stäben.*

Versuche mit Kalkwasser.

Wenn man eine Schale mit Kalkwasser neben einer anderen mit concentrirter Schwefelsäure unter einer Glasglocke einige Zeit stehen lässt, und die Schwefelsäure von Zeit

eit erneuert, so erhält man, wie Gay-Lussac gezeigt hat*), ırch Verdunstung des Wassers kleine durchsichtige Krystalle von Kalkhydrat ($\dot{Ca}\dot{H}$), die sich bei der gewöhn:hen Temperatur mehrere Tage erhalten, aber sich zutzt in kohlensauren Kalk umändern. Sie sind reguläre :chsseitige Prismen mit der geraden Endfläche, und nach ieser sehr vollkommen spaltbar.

Da Kalkhydrat in Wasser von höherer Temperatur chwerer löslich ist als in Wasser von niederer Temperaur, so erhält man Krystalle von Kalkhydrat noch auf eine :infachere und schnellere Weise, wenn man in der Kälte gesättigtes Kalkwasser in einem verschlossenen Stöpselglase in der Röhre des geheizten Stubenofens einen Tag stehen lässt. Das überschüssige Kalkhydrat scheidet sich in Krystallen ab, und diese lösen sich nicht wieder auf, wenn das Kalkwasser wieder kalt wird. Die Krystalle sind allerdings nur klein, höchstens eine Linie gross, aber sehr glattflächig und glänzend, so dass sich ihre Form sehr gut mit blossen Augen erkennen lässt. Sie zeigen auch öfters noch Abstumpfungsflächen der abwechselnden Endkanten des sechsseitigen Prisma, doch sind diese Flächen zu klein, um sie mit dem Reflexionsgoniometer messen zu können**).

Wenn man in der Kälte gesättigtes Kalkwasser in einem Becherglase bei der gewöhnlichen Temperatur stehen lässt, so bedeckt es sich sehr bald mit einer Haut, die, mit Säuren sogleich geprüft, nicht oder nur sehr wenig braust, also noch fast reines Kalkhydrat ist, aber mit einer Glasplatte abgehoben und auf derselben mit einigen Tropfen benetzt und mit dem Glasstabe umgerührt, sogleich

*) *Ann. de Chim. et de Phys. 1816. t. I, p. 334.*

**) Die Krystalle sind sehr wahrscheinlich mit dem Brucit, dem natürlich vorkommenden Talkerdehydrat, isomorph; dasselbe krystallisirt auch in sechsseitigen Prismen mit gerader Endfläche, die Krystalle sind nach dieser ebenfalls sehr vollkommen spaltbar, und Rhomboëderflächen auch bei diesen beobachtet, doch lässt sich diese Isomorphie mit völliger Bestimmtheit erst aussprechen, wenn man auch bei dem Kalkhydrat die Neigung der Rhomboëderflächen gemessen hat.

Kohlensäure anzieht, mit Säuren braust und unter dem Mikroskop als kleine Kügelchen erscheint, welche sich sehr bald in meistens deutliche Rhomboëder von Kalkspath umändern*). Lässt man die mit der Glasplatte abgehobene Haut auf derselben eintrocknen, so zertheilt sie sich auch in kleine Kügelchen, die sich in Rhomboëder umändern, doch sind in diesem Fall die letzteren nur sehr klein.

Nach mehreren Stunden besteht die Decke aus einer Zusammenhäufung von lauter sechsseitigen Tafeln, die mit ihren Seitenflächen aneinander grenzen, und die, wenn sich Zwischenräume zeigen, was auf grosse Strecken gar nicht der Fall ist. mit stängligen Krystallen excentrisch umgeben sind. Die Flächen der sechsseitigen Tafeln sind aber nicht glatt und homogen, sondern körnig, auch die Seiten gerundet, die stängligen Krystalle dagegen durchsichtig, und wo die Enden auskrystallisirt sind, scharfkantig. Mit Säuren befeuchtet, löst sich alles mit lebhaftem Brausen auf. Erhitzt man Stücke der Decke, nachdem sie getrocknet ist, in einem kleinen Kölbchen über der Spirituslampe, und hat man solche genommen, an welchen sich keine oder nur wenige von den stängligen Krystallen befanden, so erhält man keine oder nur eine geringe Menge von Feuchtigkeit; wenn man Stücke mit diesen Krystallen genommen hat, mehr Feuchtigkeit. Unter dem Mikroskop betrachtet, haben sich nun die körnigen sechsseitigen Tafeln gar nicht verändert, dagegen die stängligen Krystalle ganz undurchsichtig geworden sind; die sechsseitigen Tafeln bestehen also aus einem Aggregat von Kalkspath, worin sich das ursprüngliche Kalkhydrat umgeändart hat, und die stängligen Krystalle aus wasserhaltigem kohlensauren Kalk.

Nimmt man die Decke, die sich gebildet hat, den fol-

*) Es ist sehr schwer anzugeben, wie diese Umänderung erfolgt wenn man auch das Auge nicht von dem Mikroskop fortbewegt. Der Verf. hat aber häufig gesehen, dass kleine Kugeln dabei ganz verschwinden und in der Feuchtigkeit auf der Platte sich ganz auflösen, während sich andere vergrössern und umändern.

genden Tag ab, und filtrirt man die Flüssigkeit, so bedeckt sich das Filtrat noch während des Filtrirens mit einer Haut, die mit der Zeit dicker wird, aber doch nicht mehr solchen Zusammenhang hat, wie früher. Sie zeigt noch unter dem Mikroskop dieselben Erscheinungen, aber die sechsseitigen Tafeln sind in geringerer Menge, die stängligen Krystalle in grösserer Menge vorhanden; die ersteren liegen mehr einzeln und sind von den stängligen Krystallen excentrisch umgeben; man kann nun alle Eigenschaften der letzteren besser studiren.

Fährt man mit dem Abnehmen der Decke weiter fort, so vermindert sich bei den später sich bildenden Decken die ursprüngliche Bildung des Kalkhydrats immer mehr, und man erhält zuletzt nur wasserhaltigen kohlensauren Kalk, dessen stänglige Krystalle sich aber immer noch um einzelne Punkte excentrisch verbreiten und auf diese Weise verschiedene sternförmige Gruppen bilden. Die Enden der Krystalle, wo diese Gruppen nicht eng an einander schliessen, sind oft recht scharfkantig, doch ist es mir nicht möglich gewesen, an ihnen die Form der Krystalle genau zu bestimmen *).

Wenn sich nach Abnehmen der Decke erst nach mehreren Stunden eine neue dünne Decke auf der Oberfläche bildet, oder wenn man concentrirtes Kalkwasser mit wenigstens 3 Raumtheilen Wasser vermischt, so bildet sich nun auch kein wasserhaltiger kohlensaurer Kalk mehr, sondern wasserfreier kohlensaurer Kalk und zwar in den gewöhnlichen Rhomboëdern krystallisirter Kalkspath; Aragonit habe ich auch bei noch grösserer Verdünnung des Kalkwassers auf diese Weise nicht erhalten. *Bei der Verdunstung des Kalkwassers bei der gewöhnlichen Temperatur bildet sich also, je nach dem Grade der Concentration, ein Gemenge von Kalkhydrat und wasserhaltigem kohlensauren*

*) Die Form der Krystalle des wasserhaltigen kohlensauren Kalks wird verschieden angegeben. Pelouze beschreibt sie als sehr spitze Rhomboëder, Becquerel als rhombische Prismen, an den Enden mit 2 Flächen zugeschärft wie Aragonit, Fürst Salm-Horstmar als unregelmässig sechsseitige Säulen (vergl. Gmelin's Chemie, Bd. II, p. 183).

Kalk, reiner wasserhaltiger kohlensaurer Kalk oder wass rhomboëdrischer kohlensaurer Kalk.

Lässt man dickere oder flachere Tropfen von concentrirten oder verdünnten Kalkwasser auf der platte verdunsten, so erhält man stets nur kleine l und Rhomboëder, als Kreide und Kalkspath, nur den dickeren Tropfen das Verhältniss der Rhomboë den Kugeln grösser als bei den flacheren. Die boëder sind an den Rändern gehäufter; sie liegen s einzeln, und sind gewöhnlich zu körnigen Partien z mengehäuft, und diese sind meistentheils rund, so d das Aussehen hat, als wären diese körnigen Partie aus Krystallen von Kalkhydrat entstanden.

Wenn man in der Kälte gesättigtes Kalkwass der Kochhitze des Wassers im Wasserbade erhitzt, deckt es sich noch schneller, als wenn man es b gewöhnlichen Temperatur stehen lässt, mit einer Unter dem Mikroskop betrachtet, besteht sie aus k Kügelchen, zwischen denen sich aber schon einige gr Krystalle von Kalkhydrat, niedrige sechsseitige Tafe finden. Nach kurzer Zeit ist die Haut schon dick worden, und besteht nun theils aus Aragonit und aus Kalkhydrat. Der Aragonit findet sich in feinen trisch gruppirten Prismen, die neben einander lie büschel- und sternförmige Partien bilden, das Kalk in unregelmässigen Zusammenhäufungen von nie sechsseitigen Prismen. Mit der Zeit werden die Prismen von Aragonit grösser, besonders wenn Decke Risse entstehen, an denen Raum für die B grösserer Krystalle da ist. Es bilden sich nun auch der Decke von Aragonit einzelne Krystalle von Kalkl die oft eine bedeutende Grösse haben. Dampft m ganze Masse zur Trockniss ab, so besteht die Masse nur aus einem Gemenge von Aragonit und hydrat, was an den Seiten des Gefässes ansit meistentheils reiner Aragonit, an dem Boden ist das hydrat gehäufter, hier erkennt man oft schon die Kr mit blossen Augen.

Wenn man verdünntes Kalkwasser im Wasserbade abdampft und die Vorsicht gebraucht, erst Wasser zu kochen, dann nach und nach kleine Mengen von Kalkwasser hineinzutragen und dann abzudampfen, so erhält man nur Aragonit. Setzt man verdünntes Kalkwasser, z. B. 1 Raumtheil gesättigtes Kalkwasser mit 12 Theilen heissen oder kalten Wassers, in die Röhre des geheizten Stubenofens, so erhält man ein Gemenge von Aragonit und Kalkspath, Rhomboëder, die mit sehr zierlichen Büscheln von Aragonit besetzt sind. Nimmt man diese Krystalle aber nicht aus der Flüssigkeit heraus, ehe diese erkaltet, und trocknet sie, so ändert sich der Aragonit mit Beibehaltung der Form sehr bald in Kalkspath um, und erscheint unter dem Mikroskop voller schwarzer Punkte, wie der über der Spiritusflamme erhitzte Aragonit. *Bei der Verdunstung des Kalkwassers in der Kochhitze des Wassers erhält man also, wenn die Auflösung gesättigt ist, ein Gemenge von Aragonit mit Kalkhydrat, wenn sie verdunstet ist, nur Aragonit, oder wenn die Temperatur etwas niedriger ist, ein Gemenge von Aragonit mit Kalkspath.*

Lässt man das Kalkwasser nicht wie bisher die Kohlensäure aus der Luft anziehen, sondern leitet man das kohlensaure Gas aus einem Entbindungsapparat gleich in grösserer Menge in das Kalkwasser, so entsteht sogleich eine starke Trübung und ein starker Niederschlag; es bildet sich nun aber gar kein Kalkhydrat oder wasserhaltiger kohlensaurer Kalk, sondern es entsteht nur wasserfreier kohlensaurer Kalk, jedoch unter verschiedenen heteromorphen Zuständen. Leitet man das kohlensaure Gas eine kurze Zeit in das Kalkwasser bei der gewöhnlichen Temperatur, so besteht der Niederschlag unter dem Mikroskop untersucht zuerst aus lauter kleinen Kügelchen, die sich aber nach und nach vergrössern, und nach kürzerer oder längerer Zeit sich sämmtlich in *Rhomboëder* also in *Kalkspath* umändern. Es genügt zur Hervorbringung dieser Erscheinung schon, wenn man die ausgeathmete Luft in das Kalkwasser hineinbläst, am besten durch eine Glasröhre, die man in das Kalkwasser hineinsteckt. Ist das Kalkwasser sehr verdünnt, so löst sich der entstan-

dene Niederschlag sehr bald in der überschüssigen Kohlensäure auf, ist das Kalkwasser aber gesättigt, so war es dem Verf. bisher nicht gelungen, den entstandenen Niederschlag vollkommen aufzulösen; wahrscheinlich weil der Niederschlag zuletzt schon krystallinisch wird, und sich dann schwerer auflöst; er würde sich also bei sehr lange fortgesetzter Einwirkung der Kohlensäure wohl aufgelöst haben.

Leitet man das kohlensaure Gas in Kalkwasser, das man in einem Wasserbade mit kochend heissem Wasser erwärmt hat, so besteht der Niederschlag unter dem Mikroskop betrachtet aus einzelnen kleinen geraden Prismen von Aragonit, die nicht selten zu zweien unter schiefen Winkeln zusammentreffen, zuweilen auch unter anscheinend rechten Winkeln sich kreuzen. Es ändert hierbei in dem Resultate nichts, ob man Kalkwasser genommen hat, was gesättigt ist, oder mit der zwei- bis dreifachen Menge Wassers verdünnt ist. Im ersteren Fall trübt es sich schon beim Kochen, im letzteren Fall nicht, aber auch der im ersteren Fall entstandene Niederschlag ändert sich sehr bald in Aragonit um. Zuweilen finden sich wohl einzelne Rhomboëder von Kalkspath, aber diese sind nu zufällig darin enthalten.

Nachtrag.

Bildung von Kalkspath aus concentrirten Auflösungen bei höherer Temperatur.

Wenn man eine mit der Auflösung des kohlensau Kalks in kohlensaurem Wasser ganz gefüllte cylindri Flasche, wohl verschlossen in die Röhre des gehe Stubenofens stellt, und darin einige Zeit stehen läss setzen sich an den Seiten und am Boden der Fl überall kleine glänzende Krystalle ab, die unter de kroskop betrachtet, sich als ganz grosse, deutliche, z lose Rhomboëder von Kalkspath zu erkennen geber sich, wenn man die Flüssigkeit in der Flasche wie kalten lässt, nicht wieder auflösen. Man sieht dass sich der kohlensaure Kalk wie das Kalkhyd hält, und in der Wärme in den Auflösungsmitteln

auflöslich ist, als in der Kälte. *Es bildet sich also auch in höherer Temperatur aus concentrirten Lösungen Kalkspath.* Dasselbe findet aber auch statt, wie früher gezeigt ist, wenn man die Auflösung des kohlensauren Kalks in kohlensaurem Wasser in einem offenen Becherglase in die Röhre des geheizten Stubenofens stellt, indem in diesem am Boden des Glases ein Absatz von Kalkspath entsteht, während sich die Flüssigkeit an der Oberfläche mit einer Decke von Aragonit bedeckt. Man hat aber nun diesen Absatz am Boden nicht der Entweichung des kohlensauren Gases zuzuschreiben, sondern dem verminderten Auflösungsvermögen des kohlensauren Wassers auf den kohlensauren Kalk, wenn auch die Bildung an der Decke offenbar dem ersteren Umstande zuzuschreiben ist. Die Bildung des Kalkspaths bedingt also nicht immer eine niedrige Temperatur, was für die Beurtheilung des Vorkommens des Kalkspaths in der Natur nicht ohne Bedeutung ist.

XLI.

Ueber die unterniobsauren Salze.

Von

H. Rose.

(Aus d. Ber. d. Königl. Acad. d. Wissensch. zu Berlin. Novbr. 1860.)

Die Verbindungen der Unterniobsäure mit den Basen theilen im Allgemeinen die Eigenschaften der Salze der Tantalsäure und der Niobsäure. Das *Kalisalz* ist in einem Ueberschuss von Kalihydrat und von kohlensaurem Kali auflöslich, und es ist daher schwer, das neutrale Salz rein darzustellen. Wird Unterniobsäure mit kohlensaurem Kali zusammengeschmelzt, so wird aus letzterem so viel Kohlensäure ausgetrieben, dass die Verbindung $3\dot{K}+\dddot{\bar{N}}b$ entsteht.

Das *unterniobsaure Natron* ist das wichtigste der unterniobsauren Salze, da es zur Darstellung aller unlöslichen Salze der Unterniobsäure benutzt wird. Es ist etwas leichter im Wasser löslich, als das niobsaure und das tantalsaure Natron, und kann in grösseren und deutlicheren Krystallen erhalten werden, als diese Salze. Es kann mit 5 Atomen und mit 7 Atomen Krystallwasser dargestellt werden, und das Salz ist von derselben Beschaffenheit, mag es aus einer Säure bereitet sein, die durch Zersetzung des Unterniobchlorids erhalten ist, oder aus einer solchen, die man unmittelbar aus den Columbiten erhalten hat. Es ist wie die Natronsalze der Tantalsäure und der Niobsäure in einer Lösung von Natronhydrat und von kohlensaurem Natron nicht löslich, aber wenn diese verdünnt sind, so ist es darin besonders beim Kochen löslicher, als die Natronsalze der beiden anderen Säuren, so dass man diese auf keine andere Weise von der Unterniobsäure besser zu trennen im Stande ist, als durch Behandlung mit Lösungen von Natronhydrat oder von kohlensaurem Natron von einer gewissen Stärke. Das unterniobsaure Natron verliert bei 100° C. den grössten Theil seines Krystallwassers, löst sich dann wieder vollständig in Wasser auf, wodurch es sich wesentlich von dem niobsauren, besonders aber von dem tantalsauren Natron unterscheidet. Geglüht verwandelt sich das neutrale Salz in ein saures Salz und in Natronhydrat, das seinen Wassergehalt gegen Kohlensäure umtauschen kann, wenn das Glühen in einer Atmosphäre von kohlensaurem Ammoniak bewirkt wird. Es geschieht dieses Zerfallen des unterniobsauren Natrons erst bei einer höheren Temperatur, als das ähnliche Zerfallen des niobsauren und des tantalsauren Natrons.

Das neutrale unterniobsaure Natron enthält 3 Mal so viel Sauerstoff in der Säure als im Natron, und ist daher $\dot{Na}\ddot{\bar{N}}b$. Man kann ein basisches Salz, oder vielmehr eine Verbindung des neutralen Salzes mit Natronhydrat erhalten, so wie auch saure Salze, welche zum Theil auch auflöslich im Wasser sind, wodurch sie sich wesentlich von den sauren Natronsalzen der Niobsäure und der Tantal-

säure unterscheiden. Sie entstehen durchs Zusammenschmelzen von Unterniobsäure mit kohlensaurem Natron. Schmelzt man Unterniobsäure mit kohlensaurem Natron so lange zusammen, bis keine Gewichtsverminderung mehr stattfindet, so bildet sich ein unterniobsaures Salz, das im Natron und in der Säure gleich viel Sauerstoff enthält, also $3\dot{N}a + \bar{\bar{N}}b$ ist. Beim Behandeln mit Wasser zersetzt es sich in neutrales Salz, während 2 Atome Natronhydrat frei werden.

Leitet man durch die Lösung des unterniobsauren Natrons Kohlensäuregas, so wird erst nach sehr langer Zeit ein saures Natronsalz gefällt. Die Lösung des neutralen Salzes erhält sich daher unverändert an der Luft und wird auch durchs Kochen nicht unverändert, wodurch es sich wesentlich vom tantalsauren Natron unterscheidet.

Wird die Lösung des unterniobsauren Natrons mit Chlorammonium versetzt, so erhält man erst nach längerer Zeit eine Fällung, die ein sehr saures unterniobsaures Ammoniumoxyd ist. Fügt man die Lösung des neutralen Natronsalzes zu Lösungen von neutralen Salzen mit irgend einer nicht alkalischen Base, so aber, dass diese im Ueberschuss vorhanden sind, so erhält man Fällungen von neutralen unterniobsauren Salzen von einer ähnlichen Zusammensetzung, wie sie das neutrale unterniobsaure Natron hat. Der Verf. hat die neutralen Salze der Unterniobsäure mit der Magnesia, dem Silberoxyd, dem Quecksilberoxydul und dem Kupferoxyd untersucht, in welchen allen der Sauerstoff der Unterniobsäure ein Dreifaches von dem der Base ist.

XLII.

Ueber monoklinoëdrisches Magnesiah

oder Texalith.

Von

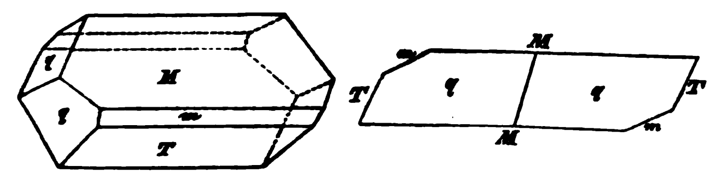
R. Hermann.

Kürzlich erhielt ich von Herrn Dr. Krantz,
dem Namen: krystallisirter Brucit von Texas in Pe
vanien, ein Mineral, dessen Krystalle verschieden
von den von Dana beschriebenen Krystallen des B
Letztere bestanden nämlich aus einer Combination
Rhomboëder mit der Basis, während die Krystall
Texas monoklinoëdrisch waren. Das Magnesiahydr
daher dimorph. Ich werde das monoklinoëdrische M
siahydrat, zum Unterschiede von dem hexagonalen B
nach seinem Fundorte Texalith nennen.

Das von mir näher untersuchte Exemplar von Te
bildet ein handgrosses Stück, dass durch ein Aggreg
Krystallen von verschiedener Grösse gebildet wurde
Krystalle waren farblos, klar und durchsichtig, mit
zeichneter Spaltbarkeit, nach einer Richtung. Glä
auf der Spaltungsfläche Perlmutterglanz, auf den ül
Flächen Glasglanz. Härte 2, spec. Gew. 2,36.

Die Form der Krystalle war monoklinoëdrisc
homöomorph mit Epidot.

Die Flächen der Krystalle bestanden aus der v
tenden Basis $OP(M)$, dem Orthopinakoïde $\infty P \infty (T)$, d
teren schiefen Endfläche $-\frac{1}{2} P \infty (m)$ und dem vo
schiefen Prisma $+2P(q)$.



Texalith.	Epidot nach v. Kokscharoff.
$T:M = 115°$.	$T:M = 115° 24'$.
$M:m = 157°$.	$M:m = 157° 29'$.
$q:M = 90°$.	$q:M = 90° 18'$.
$q:T = 119°$.	$q:T = 118° 44'$.

Spaltbar *OP(M)*.

Da es wünschenswerth war, das optische Verhalten des Texaliths kennen zu lernen, so ersuchte ich Herrn Dr. Auerbach in dieser Hinsicht einige Versuche anzustellen. Derselbe bemerkt darüber:

„Der Texalith zeigte die Polarisations-Erscheinungen in der Turmalin-Zange recht deutlich, und zwar in der Art, wie sie einem 3 und 1axigen Minerale zukommen. Es zeigten sich nämlich concentrische farbige Kreise (nicht Ellipsen), welche von einem rechtwinkligen Kreuze durchschnitten waren."

Ganz so würde sich Brucit verhalten haben. Im optischen Verhalten findet also kein Unterschied zwischen Texalith und Brucit statt. Es ist diess eine Anomalie, die ich mich begnügen muss anzudeuten. Der Texalith enthielt keine Spur Kohlensäure. Durch Glühen verlor das Mineral 30,33 p.C. im Gewicht, und nahm dabei eine graue Farbe an. Das geglühte Mineral löste sich mit Zurücklassung einer geringen Menge von Manganoxyd in Schwefelsäure auf. In der Auflösung fand sich nur noch reine Magnesia. Als Resultat der Analyse erhielt man:

		Sauerstoff.		Proportion.
Talkerde	68,87	27,06	27,24	1,01
Manganoxydul	0,80	0,18		
Wasser	30,33	26,96		1,00
	100,00			

Der Texalith ist daher ebenso wie der Brucit $\dot{Mg}\dot{H}$.

XLIII.

Ueber die Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs.

Ueber die Verbindung, welche Schwefelsäure mit sa petriger Säure oder wie Einige behaupten, mit Stickox eingeht, hat E. Weltzien (Ann. d. Chem. u. Pharm. CX 213) Versuche angestellt, aus denen er den Schluss zieh dass die Schwefelsäure sowohl mit Stickoxyd als auch m salpetriger Säure krystallisirte Verbindungen zu liefern i Stande sei. Indem der Verf. das Stickoxyd als zweiatomig Verbindung ansieht, eben so die Untersalpetersäure, welch das zweiatomige Radical NO_2 enthält, wogegen in der sa petrigen Säure das einatomige Radical NO_2 enthalten is veranschaulicht er die Entstehung jener beiden schwefel sauren Verbindungen also:

$$\left.\begin{matrix}S_2O_4\\H_2\end{matrix}\right\}O_4 + NO_2\}O_2 = \left.\begin{matrix}S_2O_4\\NO_2\end{matrix}\right\}O_4 + 2\dot{H}$$

Schwefelsäure. Untersalpetersäure. Schwefels. Stickoxyd.

$$\left.\begin{matrix}S_2O_4\\H_2\end{matrix}\right\}O_4 + \left.\begin{matrix}NO_2\\NO_2\end{matrix}\right\}O_2 = \left.\begin{matrix}S_2O_4\\NO_2,NO_2\end{matrix}\right\}O_4 + 2\dot{H}$$

Schwefelsäure. Salpetrige säure. Schwefels. salpetrige Säure.

Die beiden Verbindungen, welche der Verf. darge hat, entsprechen zwar in der Zusammensetzung nich aus obiger Formel deducirten, indessen zweifelt er w stens nicht daran, dass in dem einen Fall der Wass der Schwefelsäure durch Stickoxyd, im andern Fall das Radical der salpetrigen Säure ersetzt sei.

I. Man gewinnt die Verbindung mit Stickoxy zu Schwefelsäure ein Ueberschuss von Untersalpe gesetzt wird. Das Ganze erstarrt zu Krystallen, man auf poröser Thonplatte über Schwefelsäure Dieselben schmelzen bei 73°, geben dabei abe rothe Dämpfe aus, und bestehen in 100 Th. aus:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	Ber.
ı	25,49	25,62	—	—	—	—	—	—	26,0
l_4	—	—	1,24	1,34	1,46	—	—	—	1,2
$ı_2$	—	—	—	—	—	7,40	7,48	7 48	7,6
$)_{10}$	—	—	—	—	—	—	—	—	65,2

Die Formel, mit welcher diese Zahlen übereinstimmen, ist nach dem Verf.:

$$2 . \left(\begin{matrix} S_2O_4 \\ N' \; O_2 \end{matrix}\right\} O_4) + \left.\begin{matrix} S_2O_4 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_4 + 2\dot{H}$$

also eine Verbindung der sogen. Untersalpetersäure.

Bei einem Versuch, in zugeschmolzener Röhre durch Wasserbadwärme eine andere Verbindung des Stickoxyds mit der Schwefelsäure darzustellen, erhielt man eine sehr schöne Krystallmasse, welche indess dieselbe Zusammensetzung besass.

II. Wenn zu dem ersten Hydrat der Schwefelsäure wasserfreie salpetrige Säure, nach Fritzsche's Methode gewonnen, zugesetzt wurde, so bildete sich eine krystallinische Masse (den Schmelzpunkt giebt der Verf. nicht an) von folgender procentiger Zusammensetzung.

						Berechnet.
S	26,42	26,74	26,92	—	—	25,2
H	—	—	—	—	—	2,8
N	—	—	—	9,98	10,55	11,0
O	—	—	—	—	—	63,0

Der Berechnung hat der Verf. die Formel $\left.\begin{matrix} S_2O_4 \\ H,NO_2 \end{matrix}\right\} O_4$ zu Grunde gelegt. In ihr nimmt er das einatomige Radical der salpetrigen Säure NO_2 an.

In beiden Verbindungen wurde die Schwefelsäure durch Chlorbaryum gefällt, der Stickstoff als Gas ermittelt und das beim Glühen der Substanz mit Bittererde in einer langen mit Kupferdrehspänen gefüllten Verbrennungsröhre entweichende Wasser in einem Chlorcalciumrohr aufgefangen.

Betrachten wir die beiden Verbindungen nach der g wöhnlichen Anschauungsweise und vergleichen sie mit d bisher bekannten, so ist die von

Gaultier de Claubry	$\overline{N}_2\overline{S}_5\dot{H}_4$	
de la Provostaye	$\overline{N}\,\overline{S}_2$	(Brüning ebens
Mitscherlich	$\overline{N}\,\overline{S}_2 + O +$ Wasser.	
Weltzien (I)	$\ddot{\ddot{N}}_2\overline{S}_4 + 2\dot{H}\,\overline{S} + 2\dot{H}$	
„ (II)	$\overline{N}\,\overline{S}_2 + \dot{H}$	

Dürfte man in Weltzien's Verbindung (I) 2 Atom Wasserstoff mehr annehmen (was freilich Analyse 5 kau noch zu gestatten scheint), dann würde sich auch die Verbindung einfach den bisherigen anreihen, nämlich al $\overline{N}\,\overline{S}_2 + \dot{H}\,\overline{S} + 2\dot{H}$.

III. Der Verf. hat auch seine im Jahre 1854 bego nenen Versuche über die Einwirkung des Jods auf salp tersaures Silberoxyd wieder aufgenommen, um Deville wasserfreie Salpetersäure darzustellen. Es wurde in ein mit völlig trockner Kohlensäure gefüllten Apparat ein menge gleicher Aequivalente Jod und Silbernitrat erh und die Destillationsproducte zuerst durch eine Röhre Stücken geschmolzenen Silbernitrats, dann durch ein Röhre, die stark erkaltet war, geleitet, schliesslich Quecksilber aufgefangen, wo Kalihydratlösung die Ko säure absorbirte. Die Reaction bei Wasserbadwärm sehr heftig, aber es entwich keine Spur Sauerstoff, s in der Retorte blieb Jodsilber und jodsaures Silb und in dem U-Rohr verdichtete sich eine farblose linische bei — 12° schmelzbare, bei 28° kochende die 29,75 p.C. Stickstoff enthielt, in eiskaltem Wa dunkelbraunes Oel niedersank, in Wasser von gewö Temperatur Stickoxyd entwickelte, mit einem W Eigenschaften der Untersalpetersäure oder salpet salpetrigen Säure hatte.

Demnach ist die Einwirkung des Jods nich

des Chlors auf salpetersaures Silberoxyd, sondern sie veranschaulicht sich so

$$3.\dot{A}g\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N} \text{ und } 3J = 2AgJ, \dot{A}g\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{J} \text{ und } 3\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot}{N}.$$

XLIV.

Bemerkungen zu der Abhandlung des Hrn. Dr. Knop „über die bei Vegetationsversuchen bisher befolgten Untersuchungsmethoden“ (d. Journ. LXXXI, 321).

Von

Dr. Julius Sachs.

Die Kritik, welcher Herr Dr. Knop in der angezogenen Abhandlung meine Vegetationsversuche unterworfen hat, kann ich nicht unerwiedert lassen. Indem Herr Dr. Knop die Richtigkeit meiner Angaben bestreitet, scheint er sogar geneigt, meine Wahrhaftigkeit in Zweifel zu stellen. Das Urtheil über diese Richtung seiner Polemik kann ich ruhig competenten Richtern und der Zukunft überlassen. Die Sache selbst anlangend, so hat Herr Dr. Knop die Frage, um welche es sich handelt, nicht richtig aufgefasst, und ich bin genöthigt, zum Beweise dessen meine Entgegnung Satz für Satz aus den gedruckt vorliegenden Documenten zu belegen.

Es handelt sich um die Vegetation der *Landpflanzen im Wasser*, statt im Boden, zum Zweck genauer Ernährungsversuche mit Landpflanzen.

Zunächst bin ich genöthigt, die Frage selbst hier nochmals in ihrer wahren Form vorzuführen.

In meiner 1857 der kaiserl. Academie der Wissenschaften in Wien durch Herrn Prof. Unger vorgelegten und 1858 erschienenen Abhandlung über die gesetzmässige Stellung der Nebenwurzeln finden sich pag. 3 und 4

folgende Betrachtungen: „Man kann sich die Frage vorlegen, ob die Capillarität des Bodens bei der aufsaugenden Thätigkeit der Wurzeln als ein wesentliches Moment zu betrachten ist, ja man kann die Frage aufwerfen, ob die Gegenwart irgend eines Bodens überhaupt eine Vegetationsbedingung ist und wie die Pflanze ohne dieselbe vegetirt.“ (Es ist hier von Landpflanzen die Rede.) Dieses war die von mir aufgestellte *Frage!* — Das *leitende Princip* für die Beantwortung derselben stellte ich pag. 4 in folgendem Satze hin: „Als Kennzeichen, dass die Pflanze den Assimilationsprocess gehörig ausführt, kann man es betrachten, wenn sie es bis zu einer Entwicklungsstufe bringt wo bei regulärer Gestalt ihr Gewicht ein Vielfaches des Samengewichtes ist. Die Entwickelung von Blüthe und Samen hängt noch von anderen Umständen ab und ist bei den obenberührten Fragen nicht unumgänglich nothwendig. Meine daselbst beschriebenen, in Wasser erzogenen, zum Theil noch jetzt aufbewahrten Pflanzen leisteten diesem Princip Genüge und waren daher geeignet, die Frage vorläufig zu bejahen. Das kalkreiche Wasser und das schöne Klima von Prag, ferner die Sorgfalt, welche ich den in meinem Studirzimmer stehenden Pflanzen widmen konnte, bewirkten so kräftige Vegetationen, wie ich sie später nur durch weiter gediehene Einsicht und viele Mühe in dem rauhen und lichtarmen Thale von Tharand zu überbieten vermochte. In dem Anfangs Januar 1859 ausgegebenen Hefte (1) des „chemischen Ackermannes“ drückt sich Herr Hofrath Dr. Stöckhardt p. 30 folgendermassen aus: „Fühlt der Agriculturchemiker dieselben Umstände (welche mich nämlich auf die oben angegebene Frage gebracht hatten) und noch andere dazu bei seinen Untersuchungen über die Nahrungsmittel der Pflanzen, ihre Aufnahme u. dgl. mehr, so musste eine Mittheilung, wie die des Dr. Sachs (u. s. w.) die grösste Aufmerksamkeit wie die Hoffnung erwecken, dass dieses zunächst nur für botanische Zwecke benutzte Verfahren möglicher Weise auch eine sehr erwünschte *neue agriculturchemische Forschungsmethode* darstellen könne.“ Nach der Mittheilung seiner eigenen Versuche, auf welche ich zurückkomme, führt

p. 35 fort: „Ich bekenne, nach den Beobachtungen, die ich mittelst derselben (Forschungsmethode) bis jetzt gemacht, dass ich sehr viel von ihr erwarte und sie für berufen erachte, uus über die Keimung, über die Wurzelausbildung und Ausbreitung, die Wurzelausscheidungen, die Aufnahme der Pflanzennährmittel, die specifische Wirkung der einzelnen Nährmittel, und vieles Andere in kurzer Zeit ganz bestimmte Aufschlüsse zu verschaffen," u. s. w. Diese Empfehlung, welche einerseits den Fragepunkt scharf hervorhebt, beruhte andererseits auf Versuchen, welche Herr Hofrath Stöckhardt bereits im Frühjahre 1858 durch Dr. Handtke hatte anfangen lassen.

Schon am 26. Juli 1858 zeigte er die so gewonnenen Pflanzen bei einem besonderen Vortrage über diesen Gegenstand in der Generalversammlung des Dresdner landw. Kreisvereins in Schandau vor, worauf Herr Dr. Knop den Auftrag erhielt, ebenfalls derartige Versuche anzustellen. In dem 3. Hefte der *„landwirthschaftlichen Versuchs-Stationen"* hat Dr. Knop seine erste Abhandlung über die Erziehung der Landpflanzen im Wasser veröffentlicht, wo er p. 182 sagt: „Ich habe nun eine *erste* Reihe solcher Versuche im vorigen Sommer ausgeführt u. s. w.;" dieser vorige Sommer ist der Sommer von 1858, denn p. 202 liest man, dass die Abhandlung 1859 geschrieben war. Die von ihm daselbst beschriebenen Versuche mit Bohnen fangen nach p. 187 am 10 September 1858 an, am 15. September sind die Bohnen noch Keimpflanzen, da sie noch die Cotyledonen tragen. Demnach sind die ersten Versuche des Dr. Knop erst angefangen worden, als Hofrath Stöckhardt schon am 30. August desselben Jahres bei der Versammlung der deutschen Land- und Forstwirthe in Braunschweig nach Aussage des amtlichen Berichtes p. 372 eine Reihe von im Wasser erzogenen Landpflanzen vorgezeigt hatte. Ferner erschien die erste Beschreibung seiner Versuche im Januarheft 1859 des „Ackersmannes" während die genannte erste Abhandlung des Dr. Knop erst am Schluss des Jahres 1859 erschien. Ich hebe diese Punkte darum hervor, weil Dr. Knop in seiner Abhandlung p. 347 seine Prioritätsansprüche auf dem Umstand basirt, dass er an-

geblich zuerst die Zusammensetzung der mineralisci Nährstofflösungen beschrieben habe. Da nun aber citirte Abhandlung von Hrn. Hofrath Stöckhardt sch eine grössere Anzahl von Mineralstofflösungen bezeichn so gebührt natürlich ihm die Priorität in diesem Punl Allein Hr. Dr. Knop befindet sich im Irrthum, wenn glaubt, dass die Angabe von Nährstofflösungen hinreic um ihm die Priorität in Bezug auf die Erziehung v Landpflanzen im Wasser zu sichern. Denn die Frage nicht: welche Stoffe brauchen die Landpflanzen, sonde die Frage heisst: *können* die Landpflanzen ihre Nährsto die sie gewöhnlich im Boden finden, auch aus einer wä rigen Lösung aufnehmen, ohne dass dabei die Massen nahme und die Gestaltenbildung wesentlich beeinträcht wird? Das Vorhandensein von Nährstoffen versteht si ganz von selbst, und ich habe aus diesem Grunde üb die anzuwendenden Nährstoffe kein Wort verloren, de die Qualität derselben kann im *Allgemeinen* nicht zweif haft sein. Was aber die Quantität derselben betrifft, f ner die Wirkung einzelner bestimmter Nährstoffe, die F ihrer Verbindung u. s. w., das sind eben die Proble welche durch die Vegetation im Wasser gelöst we sollen. Ich durfte voraussetzen, dass Chemiker und siologen diess ohne weitere Erklärung so auffassen wi und habe es daher den Experimentatoren überlasser Problem in ihrer Weise zu bearbeiten. Die Mögli der Vegetation im Wasser, welches Nährstoffe enth öffnet die Möglichkeit, Vegetationsversuche zu n welche die Beantwortung bestimmter Ernährung zum Zweck haben. Ich hatte jene Möglichkeit da und ihre wissenschaftliche weitere Ausnutzung dargeboten, aber ich hatte kein Recht, Andere schreiben, in welcher Weise sie die Sache weit könnten; ich für meinen Theil habe ruhig we beitet in meiner Weise, so lange, bis ich mit d fenden Methode bestimmte Fragen über die W *stimmter* Nährstofflösungen glaubte lösen zu könn Hr. Dr. Knop, nachdem ich eine Maispflan mehr als Hundertfache des Samengewichts,

bis zur Bildung keimfähiger Samen gebracht hatte, noch daran zweifeln kann, ob ich auch Nährstoffe verwendet habe, so ist dieser Zweifel schwer zu verstehen, und wenn er auf die Anwendung von *Mineralstoffen* als Nährmittel seine Priorität gründet, so muss ich auch diesen Anspruch ablehnen, da wohl Niemand glauben wird, dass ich meine Pflanzen ohne solche ernährt habe. Wenn Dr. Knop p. 347 meine Methode ironisch als „wissenschaftliche" bezeichnet, so erlaube ich mir dagegen sein Verfahren nicht als wissenschaftlich, sondern als unzweckmässig zu bezeichnen, insofern er dabei Mittel und Zweck verwechselt. P. 340 verlangt er, dass die im Wasser erwachsenen Pflanzen ebenso vegetiren sollen, wie die unter gewöhnlichen Umständen; das ist gewiss zu viel gefordert. Man könnte eben so gut verlangen, dass ein Gelehrter einen eben so kräftigen Körper haben solle, wie der Knecht hinter dem Pfluge. Pflanzen, welche im Laboratorium erzogen worden sind, können nur mit solchen verglichen werden, die neben ihnen in demselben Raume erwachsen sind. Ich habe die im Wasser mit Nährstoffen gewachsenen Pflanzen als normal gebildet bezeichnet, weil sie die beiden Haupteigenschaften normal gewachsener Pflanzen zeigen, nämlich Vermehrung der organischen Substanz und Bildung aller Organe bis zum keimfähigen Samen. Dass man im Wasser Riesenpflanzen erziehen könne, war natürlich nicht meine Ansicht.

Die Prioritätsansprüche des Dr. Knop, insofern er dieselben auf Angabe von Nährstofflösungen stützt, sind aus drei Gründen nichtig: 1) weil diess viel früher durch Hofr. Stöckhardt geschehen ist, 2) weil die von Knop angegebenen Stoffe *gar nicht ernährend gewirkt haben*, und 3) weil bei der vorliegenden Frage über die Möglichkeit der Vegetation im Wasser auf die Nährstoffe im *Allgemeinen* nichts ankommt, weil ihre Gegenwart eine nothwendige Voraussetzung ist. Da die von Knop angegebenen Lösungen überhaupt keine Massenzunahme bewirkten, so können sie auch nichts lehren in Bezug auf das Problem, welches durch die Wassererziehung gelöst werden soll. P. 330 seiner Abhandlung legt er dem Umstande

ein grosses Gewicht bei, dass er schon im Jahre 1851 zwei Sumpfpflanzen ausgegraben und in Wasser gestellt habe. Leider ist auch dieses Verdienst nicht ganz neu, denn Theodore de Saussure hat seine schönsten Entdeckungen mit ausgegrabenen Sumpfpflanzen gemacht, welche er lange Zeit im Wasser vegetiren liess; ja Saussure ist sogar schon auf den Gedanken gekommen, den Dr. Knop so sehr betont, dass die Vegetation von Landpflanzen im Wasser etwas Abnormes sei, denn eben aus diesem Grunde wählte er Sumpfpflanzen statt der Pflanzen des trocknen Landes.

Nachdem Dr. Knop in einer s. g. Erklärung (Centralbl. 1860. No. 43) der wissenschaftlichen Welt zu wissen gethan hatte, dass er eine von ihm selbst erfundene These die er aber als die meinige bezeichnet, nicht anerkennen wolle, und dabei die Glaubwürdigkeit meiner Angaben in Zweifel gestellt hatte, forderte ich ihn auf (Centralbl. No. 45. 1860) die Gründe zu nennen, welche ihn zu den Verdächtigungen meiner Versuche berechtigen konnten. Als Antwort bringt er nun p. 342 einige allgemeine Bemerkungen, und spricht sich sodann p. 343 dahin aus dass zumal Maispflanzen, welche nur „wenige Tage, Wochen und Monate lang" sich in Erde entwickelt haben, alsdann sich beim Versuch „ganz gleichgültig" dagegen verhalten, ob man sie in Fluss- und Brunnenwasser oder in mannichfach abgeänderte Salzlösungen stellt. Diese Angabe ist absolut falsch, sie dient aber dem Verf. dazu, die Bemerkung daran zu knüpfen, „*hat man Maispflanzen in der Nähe der Blüthezeit ausgegraben*, so hat es gar keine Schwierigkeit, dieselben so weit fortzubringen, dass nach künstlichem Bestäuben der weiblichen Blüthe, Kolben mit ganz geschlossenen Reihen reifer Samen sich entwickeln u. s. w." Objectiv betrachtet, ist dieser Satz falsch. Wenn er aber an der Stelle, wo er steht, wohl gar auf eine von mir beabsichtigte Täuschung hindeuten sollte, so könnte ich eine derartige Wendung der Entgegnungen des Hrn. Dr. Knop in der That nicht als eine *würdige* und bei wissenschaftlichen Erörterungen übliche bezeichnen.

Für die Leser führe ich einen Bericht des Hofrath Stoeckhardt im „chemischen Ackersmann, Januarheft 1860, p. 40“ an, welcher sich auf die von Dr. Knop erwähnten Maispflanzen bezieht. Daselbst steht: „Zwei lufttrockene Körner vom Badener Mais, deren jedes 0,37 Grm. wog, wurden am 1. Mai (1859) in feuchte *Sägespähne* gelegt, und durch künstliche Erwärmung bis zum 3. Mai so weit zum Keimen gebracht, dass die Wurzeln 1 Zoll lang waren und die Keime eben den Samen durchbrachen. In diesem Zustande wurden sie in Brunnenwasser gestellt; sie trieben hier innerhalb 10 Tagen zwei vollständig entfaltete Blätter u. s. w.“ In meiner erwähnten Gegenerklärung lässt Dr. Knop in dem Citat p. 345 den Relativsatz weg („welche in wässrigen Lösungen mehr als das *Hundertfache* des Samengewichts erreicht hatte“), und versucht auf diese Weise glauben zu machen, dass eine der genannten Maispflanzen nicht existire. Beide Pflanzen befinden sich aber noch jetzt im Laboratorium zu Tharand!

Ich habe mehrfach die gegründete Ueberzeugung ausgesprochen, dass Landpflanzen im Wasser normal vegetiren können. Ich habe auch zwei Maispflanzen genannt, von denen die eine mehr als das Hundertfache des Samengewichts erzeugte, eine andere aber vier reife Körner brachte; daraus hat nun Dr. Knop den Satz zusammengestellt (p. 341), „dass Landpflanzen in wässrigen Salzlösungen normal vegetiren und ihr Erntegewicht gegen das des Samens um mehr als das Hundertfache vermehren können.“ Diesen Satz nennt Dr. Knop meine „These“, obwohl ich ihn nirgends in dieser Form ausgesprochen habe, weil er in dieser Form nicht auf alle Fälle passt, und eine Uebertreibung enthält. Im Gegensatz zu dem mir untergeschobenen Satze will ich diejenige Fassung meiner Ansicht hier mittheilen, welche jeder aufmerksame Leser in meinen bezüglichen Schriften ohnehin gefunden haben wird. Auf Grund meiner früheren und jetzt noch mehr auf Grund der 1860 von mir gemachten Versuche behaupte ich, dass man Landpflanzen in wässrigen Nährstofflösungen so erziehen kann, dass sie normal vegetiren, d. h. dass die Pflanzen dabei ihr Samengewicht auf das

Vielfache vermehren, dass nach der Natur der Pflanze und bei günstiger Beleuchtung, Temperatur u. s. w. die Gewichtsvermehrung der Trockensubstanz das Hundertfache des Samens erreichen und übersteigen kann, dass ferner die Pflanzen hierbei ihre normalen Formen entwickeln und endlich keimfähige Samen liefern können. Ich halte dafür, dass der Boden bei der Ernährung der Landpflanzen vermöge seiner Adhäsionskräfte begünstigend mitwirkt, dass aber der Boden auch für Landpflanzen keineswegs eine *conditio sine qua non* ist. In dieser Fassung ist der Gedanke der meinige, ich hoffe aber, dass er recht bald das Gemeingut aller Pflanzenphysiologen werden wird.

Nachschrift

von

A. Stoeckhardt.

Den vorstehenden Auseinandersetzungen des Dr. J. Sachs füge ich die Erklärung bei: dass ich die beregten Versuche des Dr. Sachs, zu deren Vornahme ich demselben ein besonderes Local meines Laboratoriums eingeräumt, beide Sommer (1859 und 1860) hindurch von Anfang bis zu Ende mit unausgesetzter Aufmerksamkeit verfolgt habe; dass von meinen Assistenten, namentlich Dr. Peters und Dr. Handtke, sich vielfach an diesen Versuchen betheiligt haben, und die ganzen Versuchszeiten hindurch in stetem Verkehr mit denselben und dem Dr. Sachs gewesen sind, und dass *wir* auf Grund unserer persönlichen Wahrnehmungen und eignen sachlichen Erfahrungen das unbegründete Urtheil des Dr. Knop über diese Versuche, welche er nie gesehen, mit aller Entschiedenheit zurückzuweisen uns gedrungen fühlen. Dass die Gründe, welche Dr. Knop zur Rechtfertigung der [illegible] seines Auftretens gegen meinen ehrenhaften jungen Freund und Mitarbeiter Dr. Sachs anführt, das letztere in keiner Weise zu rechtfertigen vermögen, wird Jeder finden, [illegible] sich die Mühe nehmen will, das, was ich selbst in mei[illegible]

„chemischen **Ackersmann**" (1859, p. 28 u. 1860, p. 40 ff.) über die **beregten Versuche** veröffentlicht habe, mit den in den „**Versuchsstationen**" enthaltenen Sachs'schen und Knop'schen **Aufsätzen** zu vergleichen. Im 6. Hefte der letzteren, wie im 1. Heft des chemischen Ackersmanns pro 1861, sind die in noch höherem Grade gelungenen Versuche des Jahres 1860 nachzusehen.

Tharand, im Januar 1861.

XLV.

Notizen.

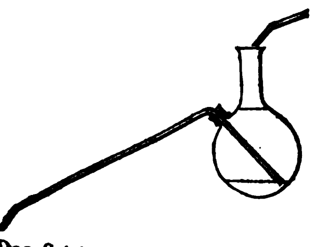
1) *Ueber einen Apparat zum Auswaschen der Niederschläge auf dem Filter.*

Von

Dr. Ferdinand Bothe.

Die bisher bekannten derartigen Apparate erhalten ein constantes Niveau der Flüssigkeit auf dem Filter, sie fügen für jeden abfliessenden Tropfen einen neuen zu und bedingen so, zur nicht geringen Unbequemlichkeit des Arbeitenden, die Ansammlung beträchtlicher Flüssigkeitsmengen.

Der nachstehend beschriebene Apparat bringt diesen Uebelstand in Wegfall, und dürfte desshalb willkommen erscheinen.



Derselbe besteht, wie Figur zeigt, in einem mit Seitenöffnung versehenen Kolben, welcher durch eine Tropfflasche nach und nach gefüllt, durch einen zeitweilig wirkenden Heber schnell auf das Filter entleert wird. Das Spiel des letzteren beginnt, wenn die Oberfläche der

Flüssigkeit bis zur Kniehöhe desselben gestiegen ist, und findet sein Ende in dem Augenblicke, wo die Saugöffnung ausserhalb der Flüssigkeit zu liegen kommt. Entspricht nun die so ausfliessende Menge dem Inhalte des Filters, und ist die Zuflussöffnung mittelst eines Quetschhahnes so gestellt, dass die Flüssigkeit schneller vom Filter ab- als in das Hebergefäss eintropft, so ist eine Ueberfüllung des ersteren unmöglich: das Filter entleert sich vollständig, bleibt eine Zeit lang in diesem Zustande und füllt sich dann von Neuem.

Um die ausfliessende Flüssigkeitsmenge dem Inhalte des Filters anzupassen, bedarf es nur einer Drehung des Gefässes, weil bei verschiedener Stellung desselben der Verticalabstand der Maximal- und Minimalstellung des Flüssigkeitsniveau und damit die ausfliessende Menge wechselt. Durch eine unter das Hebergefäss gestellte Lampe lässt sich die Waschflüssigkeit unmittelbar vor dem Gebrauche nach Bedürfniss erwärmen.

Saarbrücken, 16. Februar 1861.

---

2) *Farblose Jodstärke.*

Duroy (*Compt. rend. LI*, 1031) hält die blaue lösliche Jodstärke der Officinen nicht für eine chemische Verbindung. Indem sie auf organische Körper wirke, entfärbe sie sich, aber hierbei gebe sie nur das im Ueberschuss vorhandene Jod ab, welches sie blau färbe. Ein neutrales Jodür erhielt der Verf. 1) indem er eine sehr verdünnte Lösung von blauem Jodür bis zur bleibenden Entfärbung sieden liess, hierbei verwandelt sich aber die Stärke theilweise in Glykose; 2) durch Zusammenbringen des löslichen blauen Jodürs mit gewaschener Bierhefe; nach eingetretener Entfärbung wird mit Wasser verdünnt und filtrirt; bei vorsichtiger Abdampfung der Flüssigkeit bleibt das farblose Jodür zurück, das durch Alkohol von dem zugleich gebildeten Zucker befreit wird. Das farblose Jodür ist unkrystallisirbar, gummiartig, süss, sehr löslich

Wasser, unlöslich in Alkohol, durch Zusatz von Chlorwasser oder Salpetersäure wird es gebläut.

---

3) *Zinnchlorid als Lösungsmittel.*

Gerardin (*Compt. rend. LI*, 1097) macht darauf aufmerksam, dass das Zweifach-Chlorzinn in Bezug auf sein Lösungsvermögen grosse Aehnlichkeit mit dem Schwefelkohlenstoff hat. Es löst dieselben Körper wie dieser aber in kleineren Mengen. Bei seinem Siedepunkte löst es beträchtliche Mengen von oktaëdrischem Schwefel, Jod, gewöhnlichem Phosphor. Schwefel und Jod scheiden sich beim Erkalten in schönen Krystallen aus, Phosphor als flüssige Masse, die ohne zu krystallisiren erstarrt. Es löst den amorphen Schwefel nach längerem Sieden, beim Erkalten bilden sich oktaëdrische Krystalle. Der rothe Phosphor ist unlöslich darin. Brom und Schwefelkohlenstoff lösen sich in allen Verhältnissen. Silicium, Tellur, Arsenik, Antimon, Wismuth, Zinn, Metalloxyde und Chlormetalle sind unlöslich darin.

---

4) *Zur Geschichte des Isatins.*

Um über die noch unbekannte Molekularconstitution des Indigos einigen Aufschluss zu erhalten, hat A. W Hofmann (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXV, 279) das Isatin mit salpetriger Säure behandelt. Er erwartete, dass der Process auf analoge Art wie sonst durch Auswechselung von O_2 für HN vor sich gehen und dann wasserfreie Naphtalinsäure entstehen würde:

$$\underset{\text{Isatin.}}{C_{16}H_5NO_4} + O_2 - NH = \underset{\text{Naphtalinsäure.}}{C_{16}H_4O_6}.$$

Indess das Resultat war ein anderes.

Wenn feinzerriebenes Isatin unter seinem 10—20fachen Gewicht kalten Wassers mit gewaschener salpetriger Säure behandelt wurde, so löste es sich bald auf und die Lösung enthielt Salpetersäure und Nitrosalicylsäure. Wurde die

Lösung vor dem Eindampfen mit Alkali neutralisirt, war das Resultat dasselbe; ebenso, wenn man währ des Einleitens der salpetrigen Säure von Zeit zu Z kleine Stücken Marmor in die Flüssigkeit warf, um sof die entstehende Salpetersäure zu binden. Wenn aber Flüssigkeit ohne solche Vorsichtsmassregeln eingedam wurde, so verwandelt sich Alles in Trinitrophenylsäure.

---

5) *Reactionen auf Cholesterin.*

Zu den beiden bisherigen characteristischen React nen des Cholesterins (Schwefelsäure allein und mit J fügt H. Schiff noch zwei neue (Ann. d. Chem. u. Phar CXV, 313).

Wird eine sehr kleine Menge Chol. mit einem Tropf concentrirter Salpetersäure in gelinder Wärme verdamp so bleibt ein gelber Fleck, der noch warm mit Ammoni übergossen roth wird. Auch Kali und Natron erzeu die rothe Farbe, aber nicht so schön. Erhitzt man stark, so färbt sich die Masse dunkelbraun. Die d Ammoniak entstandene rothe Farbe verändert sich nachherigem Zusatz fixen Alkalis nicht wesentlich. andere Substanzen wie Gummi, Stärke, Cellulose, Z Benzoësäure keine ähnliche Erscheinung veranlassen, ten directe Versuche.

Die zweite Reaction bietet das Verhalten gegen chlorid und Salz- oder Schwefelsäure dar. Eine Mi von 1 Vol. mässig verdünnter Eisenchloridlösung m Vol. concentrirter Salz- oder Schwefelsäure brin Chol. vorsichtig verdampft, eine violette Färbung An dieser nimmt keinen Theil weder dem Chol. hängender Farbstoff, noch Taurin, noch Cholalsäu Choloidinsäure, noch auch andere fetten Säuren. Eisenchlorids kann man sich aber mit gleichem F Gold- oder Platinchlorids, auch des zweifach chr Kalis und Salzsäure bedienen, nicht aber der unter Zusatz von Salpeter oder chlorsaurem Ka

XLVI.
Untersuchungen über Didym, Lanthan, Cerit und Lanthanocerit.

Von

R. Hermann.

Die grossen Schwankungen in den Angaben der Chemiker in Betreff des Atomgewichts des Lanthans und der Zusammensetzung des Cerits, so wie der gänzliche Mangel einer brauchbaren Methode, um in Gemengen von Lanthanoxyd und Didymoxyd die einzelnen Bestandtheile quantitativ bestimmen zu können, veranlassten mich, in diesen Richtungen erneuerte Untersuchungen anzustellen.

1) Darstellung der Oxyde von Cer, Lanthan und Didym im reinen Zustande.

Die Oxyde der genannten Metalle werden gewöhnlich nach der Methode von Mosander durch verdünnte Salpetersäure und Krystallisiren der Sulphate von Lanthanoxyd und Didymoxyd geschieden. Die so dargestellten Substanzen sind aber noch nicht vollkommen rein.

Das nach der Behandlung der Oxyde mit verdünnter Salpetersäure ungelöst bleibende Ceroxydoxydul wird am besten durch Lösen in Schwefelsäure, Vermischen der concentrirten Lösung mit viel Wasser und Erwärmen, wobei ganz reines basisch-schwefelsaures Ceroxydoxydul ausgeschieden wird, gereinigt.

Zur vollständigen Reinigung von Lanthanoxyd und Didymoxyd kann man sich mit gutem Erfolge des Umstandes bedienen, dass Lanthanoxyd eine stärkere Basis ist als Didymoxyd.

Man trenne daher zuerst beide Substanzen durch Krystallisation ihrer Sulphate. Diese Operation wird dadurch begünstigt, dass schwefelsaures Lanthanoxyd schwerer löslich ist als schwefelsaures Didymoxyd. Aus einer kalt bereiteten concentrirten Lösung beider Salze scheidet

felsaure Lanthanoxyd, das im krystallisirten
sehr schwer und langsam von einer concentrirte
von schwefelsaurem Didymoxyd gelöst wird, grö
ungelöst bleibt. Diese Lösung von schwefelsaure
oxyd lasse man wieder zur Trockne verdunsten
das schwefelsaure Didymoxyd wieder in kalte
auf.

Diese Operation muss so oft wiederholt we
sich dabei noch schwefelsaures Lanthanoxyd s
lässt. Man erhält endlich durch diese Krysta
ziemlich reines schwefelsaures Lanthanoxyd und
saures Didymoxyd.

Zur vollständigen Reinigung dieser Salze
dieselben in Wasser, fälle einen Theil der Lös
dieser Salze mit Ammoniak, wasche den Nieders
vermische den noch feuchten Niederschlag mit
gen Theil der Lösung desselben Salzes und lass
misch in mässiger Wärme einige Tage unter
Umrühren stehen.

Hat man zu dieser Operation unreines schw
Lanthanoxyd verwandt, so fällt das basisch-sch
Lanthanoxyd das in der Lösung noch vorhande
felsaure Didymoxyd vollständig aus, und man l
Lösung nur noch reines schwefelsaures Lanthan
man durch Verdunsten der Lösung krystallisiren

Hat man dagegen zu vorstehender Operation

basisch-schwefelsauren Didymoxyd. Man sammle dasselbe auf einem Filter, wasche aus, löse es in Schwefelsäure und krystallisire.

2) Untersuchungen einiger Verbindungen des Didyms.

Die Verbindungen des Didyms wurden bereits von Mosander und in neuerer Zeit besonders ausführlich und genau von Marignac untersucht. Ich habe diesen Untersuchungen nur wenig beizufügen, werde aber, um einen vollständigeren Ueberblick zu erlangen, die von Marignac beobachteten Verbindungen des Didyms ebenfalls erwähnen.

Atomgewicht des Didyms.

Marignac fand das Atomgew. des Didyms zu 600,0. Ich erhielt folgende Zahlen:

1) Durch Fällen von schwach geglühtem schwefelsauren Didymoxyd mit kleesaurem Ammoniak, und nach starkem Glühen des Oxalats wurden 58,14 p.C. Didymoxyd erhalten. Hiernach beträgt das Atomgew. des Didyms 594,46.

2) 100 Th. Didymchlorid gaben 42,795 Th. Chlor. Hiernach beträgt das Atomgew. des Didyms 592,54.

Als Mittel dieser beiden Versuche würde das Atomgewicht 593,5 betragen.

Didymoxyd.

1) Durch Fällen von schwefelsaurem Didymoxyd mit kleesaurem Ammoniak, Glühen des Oxalats unter Zutritt von Luft und hierauf folgendem starken Glühen des Superoxyds im bedeckten Tiegel. Weisse Stücke mit erdigem Bruch. Spec. Gew. 6,64.

2) Durch Glühen von Didymsuperoxyd in Wasserstoffgas. Weisse Stücke von der Textur des Superoxyds.

Das Didymoxyd besteht aus:

Di	593,5	85,58
O	100,0	14,42
	693,5	100,00

Didymsuperoxyd.

1) Durch Glühen von salpetersaurem Didymoxyd an der Luft. Seidenglänzende, schwammige Masse von brauner Farbe.

2) Durch Glühen von kleesaurem Didymoxyd an der Luft unter häufigem Umrühren. Kastanienbraunes Pulver.

In einem Strome von Wasserstoffgas geglüht verändert das Didymsuperoxyd seine Farbe augenblicklich von braun in weiss, wobei Wasser gebildet wird. Umgekehrt wird das weisse Didymoxyd beim Erhitzen an der Luft augenblicklich braun.

Erhitzt man Didymsuperoxyd in einem bedeckten Platintiegel über der Weingeistlampe auf die Weise, dass der Tiegel tief in die Flamme eingesenkt und dadurch der Zutritt der atmosphärischen Luft verhindert, dagegen der Eintritt von desoxydirenden Gasen der Flamme in den Tiegel bewirkt wird, so findet ebenfalls eine vollständige Reduction des Superoxyds zu weissem Oxyde statt. Löst man Didymsuperoxyd in Sauerstoffsäuren, so wird es unter Entwickelung von Sauerstoffgas zu Oxyd reducirt.

Mit Salzsäure entwickelt das Didymsuperoxyd eine geringe Menge von Chlor.

Die Zusammensetzung des Didymsuperoxyds lässt sich sehr genau ermitteln, wenn man eine abgewogene Menge desselben in einem verschlossenen Gefässe mit einer Lösung von Jodkalium in verdünnter Salzsäure übergiesst und damit bis zur vollständigen Lösung stehen lässt. Hierbei wird Jod frei, als Aequivalent des Sauerstoffs, welchen das Superoxyd mehr enthält als das Oxyd. Durch Titriren mit Lösungen von unterschwefligsaurem Natron und Jod von bekannter Stärke, lässt sich die Quantität dieses frei gewordenen Jods bestimmen. Auf diese Weise gaben 100 Th. Didymsuperoxyd 7,070 Th. Jod, welches 0,446 Th. Sauerstoff entspricht.

Hiernach kann die Zusammensetzung des Didymsuperoxyds durch die Formel $Di_{32}O_{33}$ ausgedrückt werden. Dieselbe giebt nämlich:

		Berechnet.	Gefunden.
32Di	= 18992,0	85,19	85,20
33O	= 3300,0	14,81	14,80
$Di_{32}O_{33}$	= 22292,0	100,00	100,00

Versuche, ein Didymsuperoxyd mit grösserem Sauerstoffgehalte darzustellen, gelangen mir ebenso wenig wie Marignac. Als man ein zuvor geschmolzenes Gemenge von salpetersaurem Didymoxyd mit salpetersaurem Kali in ein schmelzendes Gemisch von chlorsaurem Kali und Kalihydrat eintrug, erhielt man ein braunes Oxyd, das bei der Jodprobe genau so viel Jod gab, wie das durch Glühen des salpetersauren Didymoxyds dargestellte Superoxyd. Auch beim Behandeln von Didymsuperoxyd mit einer zur Lösung unzureichenden Menge Salpetersäure blieb ein Oxyd ungelöst, von derselben Zusammensetzung, wie vor der Behandlung.

Didymsuperoxyd, sowie Didymoxyd lösen sich leicht und unter starker Erwärmung in Schwefelsäure, Salpetersäure, Salzsäure und Essigsäure auf und bilden mit diesen Säuren rosenrothe Lösungen, die von Phosphorsäure, Kleesäure und Kaliumeisencyanür weiss gefällt werden.

Mit Hülfe des Löthrohrs bilden die Oxyde des Didyms mit Borax, sowohl in der inneren wie in der äusseren Flamme, rosenroth gefärbte Gläser.

Vom Phosphorsalz werden die Oxyde des Didyms schwieriger gelöst als vom Borax. Dabei entsteht ein Glas, das leicht trübe wird, von einer weissen Ausscheidung. Doch zeigt dasselbe bei starker Sättigung ebenfalls eine deutliche rosenrothe Färbung. Die von Mosander erwähnte blaue Färbung habe ich nur bemerkt, wenn das Didymoxyd kobalthaltig war.

Schwefeldidym

bildet sich beim Glühen von Didymoxyd in Dämpfen von Schwefelkohlenstoff. Hellbräunlichgrünes Pulver, mit Wasser und verdünnten Säuren Schwefelwasserstoff entwickelnd, und beim Erhitzen zu Oxyd und basisch-schwefelsaurem Salz verglimmend. (Marignac.)

Lösungen von Didymsalzer
tronhydrat einen schleimigen,
bläulich-rosenrothen Niederschla
Stücken von Didymoxydhydrat
diese Weise dargestellt, nicht fi
ten werden kann.

Ammoniak schlägt aus L
basische Salze nieder, die el
durchscheinende Niederschläge
rother Farbe erscheinen.

Chlordidyn

Versetzt man eine Lösun
säure mit einer hinreichende
entsteht ein Doppelsalz, das
Trockne bringen lässt. Erhitz
einem bedeckten Platintiegel bi
der Salmiak und im Tiegel b
didymium.

Dasselbe bildet eine rosenr
krystallinischer Textur. Dasse

		Bere
Di	593,50	5'
Cl	443,28	4'
	1036,78	10

Beim Lösen des so darg

Gewässertes Chlordidymium.

Didymoxyd und Didymsuperoxyd lösen sich leicht in Salzsäure zu einer rosenroth gefärbten Flüssigkeit, die nach dem Verdampfen bis zur Consistenz eines Syrups zu einer körnig-krystallinischen Salzmasse erstarrte.

Nach Marignac sind diese Krystalle monoklinoëdrisch und bestehen aus der Combination $\infty P . OP . (P\infty) . \infty P\ 78^0$; $OP : \infty P\ 92^0$; $(P\infty) : (P\infty)$ über $OP\ 67^0$. Zusammensetzung: $DiCl + 4\dot{H}$.

Didymoxychlorid.

Beim Erhitzen von gewässertem Chlordidymium entweicht, ausser Wasser, auch viel Salzsäure, wobei sich Didymoxychlorid als weisses in Wasser unlösliches und sogar in Salzsäure nur langsam und schwierig lösliches Pulver bildet.

Chlordidym-Quecksilberchlorid.

Durch Verdunsten einer Lösung von Chlordidym und Quecksilberchlorid. Licht-rosenrothe Würfel. Leicht in Wasser löslich aber nicht zerfliessend. $DiCl + 3HgCl + 8\dot{H}$. (Marignac.)

Bromsaures Didymoxyd.

Rosenrothe, luftbeständige, hexagonale Prismen. Combination: $\infty P . P . P : P\ 147^0\ 58'$ (Endkanten); $67^0\ 0'$ (Seitenkanten). Zusammensetzung: $\dot{D}i\dddot{B}r + 6\dot{H}$. (Marignac.)

Fluordidymium.

In Lösungen von Didymsalzen erzeugt Fluornatrium einen Niederschlag, der sich nur wenig in Salzsäure löst.

Kohlensaures Didymoxyd.

Durch Fällen von Didymsalzen mit doppelt-kohlensaurem Ammoniak. Licht-rosenrothes Pulver, das im leeren Raume getrocknet aus $\dot{D}i\ddot{C} + 2\dot{H}$ besteht. Nach dem Trocknen bei 100^0 bleibt $2\dot{D}i\ddot{C} + \dot{H}$. (Marignac.)

Salpetersaures Didymoxyd.

Didymoxyd und Didymsuperoxyd lösen sich leich Salpetersäure zu einer rosenroth gefärbten Flüssigl Beim Eindampfen nimmt die syrupdicke Lösung (Amethystfarbe an und erstarrt nach längerem Stehen ü Schwefelsäure zu einer krystallinischen Masse, die feuchter Luft zerfliesst und sich leicht in Alkohol l Durch Glühen an der Luft verwandelt sich $\dot{D}i\ddot{\ddot{N}}$ Didymsuperoxyd.

Arseniksaures Didymoxyd.

Arseniksäure giebt mit Didymsalzen erst beim Kocl einen pulverförmigen Niederschlag. Arseniksaures K dagegen erzeugt schon in der Kälte einen schleimi Niederschlag. Im leeren Raume getrocknet bestehen be Niederschläge aus $\dot{D}i_3\ddot{\ddot{A}}s_2 + 2\dot{H}$. (Marignac.)

Phosphorsaures Didymoxyd.

Versetzt man eine kalte Lösung von schwefelsa Didymoxyd mit ihrem Aequivalent Phosphorsäure, nä 1 At. Phosphorsäure auf 3 At. Didymoxyd, so wird Didymoxyds als phosphorsaures Didymoxyd gefällt, rend $\frac{1}{3}$ in der freien Säure gelöst bleibt. Das so g phosphorsaure Didymoxyd bildet einen flockigen I schlag, der bei der Temperatur des Zimmers zu weissen Pulver von der Zusammensetzung $\dot{D}i_3\ddot{\ddot{P}}$ austrocknet. Man erhielt nämlich:

		Berechnet.	Gefunden.
$3\dot{D}i$	2080,5	53,82	53,88
$2\ddot{\ddot{P}}$	1784,6	46,18	46,12
$\dot{D}i_3\ddot{\ddot{P}}_2$	3865,1	100,00	100,00

		Berechnet.	Gefun
$\dot{D}i_3\ddot{\ddot{P}}_2$	3865,1	87,30	87,
$5\dot{H}$	562,5	12,70	12,
$\dot{D}i_3\ddot{\ddot{P}}_2 + 5\dot{H}$	4427,6	100,00	100

Das in der freien Säure gelöst gebliebene phosphorsaure Didymoxyd wurde durch Ammoniak als ein durchscheinender kleisterähnlicher Niederschlag gefällt, der bei der Temperatur des Zimmers zu stark durchscheinenden Stücken mit schön rosenrother Farbe und muschligem Bruche austrocknet.

Durch Fällen einer heissen Lösung von schwefelsaurem Didymoxyd mit Phosphorsäure erhielt Marignac pulverförmiges, weisses, phosphorsaures Didymoxyd von der Zusammensetzung $\dot{D}i_3\ddot{\overline{P}}+2\dot{H}$.

Schwefligsaures Didymoxyd.

Didymoxyd löst sich in wässriger schwefliger Säure zu einer rosenrothen Flüssigkeit, aus der sich beim Erwärmen ein voluminöser Niederschlag abscheidet, der sich aber beim Erkalten wieder löst, wenn die Flüssigkeit noch überschüssige schweflige Säure enthält. Das schwefligsaure Didymoxyd besteht, nach dem Trocknen im leeren Raume, aus $\dot{D}i\ddot{S}+2\dot{H}$. (Marignac.)

Basisch-schwefelsaures Didymoxyd.

Durch Fällen von schwefelsaurem Didymoxyd mit überschüssigem Ammoniak. Licht-bläulich-rosenrother, durchscheinender Niederschlag, der bei der Temperatur des Zimmers zu Stücken mit erdigem Bruch und rosenrother Farbe austrocknet. Die Verbindung war $\dot{D}i_3\dddot{S}+8\dot{H}$.

Schwefelsaures Didymoxyd.

Didymoxyd und Didymsuperoxyd lösen sich leicht in Schwefelsäure zu einer rosenrothen Flüssigkeit auf. Beim Verdunsten, gleich viel, ob bei der Temperatur des Zimmers oder in der Wärme, bilden sich dunkelrosenrothe, körnige Krystalle von wasserhaltigem schwefelsauren Didymoxyd. Die Form dieser Krystalle ist nach Marignac monoklinoëdrisch.

C 61° 52'. a : b : c = 2,9686 : 1 : 2,0065. Combination: P.½P.—½P.3P.P∞.—P∞.∞P∞.OP.

[redacted]

Die Zusammensetzung des Salzes habe ic gleich wie Marignac gefunden. Sie entspricht der ungewöhnlichen Formel $3\dot{\text{Di}}\dddot{\text{S}}+8\dot{\text{H}}$.

Das Salz bestand aus:

		Berechnet.	Gefunden.
$\dot{\text{Di}}$	693,5	58,106	58,14
$\dddot{\text{S}}$	500,0	41,894	41,86
$\dot{\text{Di}}\dddot{\text{S}}$	1193,5	100,000	100,00

		Berechnet.	Gefunden.
$3\dot{\text{Di}}$	3580,5	79,92	79,91
$8\dot{\text{H}}$	900,0	20,08	20,09
$3\dot{\text{Di}}\dddot{\text{S}}+8\dot{\text{H}}$	4480,5	100,00	100,00

Schwefelsaures Didymoxyd-Kali.

Auflösungen von Didymsalzen geben mit s saurem Kali einen rosenrothen körnigen Niedersch im wasserfreien Zustande nach Marignac aus $3\dot{\text{D}}$ besteht, in seiner Zusammensetzung aber wohl schwanken dürfte, wie die ähnlichen Doppelsalze (oxyduls und Lanthanoxyds.

Kleesaures Didymoxyd.

Kleesäure und kleesaures Ammoniak bewirker sungen von Didymsalzen anfänglich einen käs Niederschlag, der aber bald zu einem krystalli licht-rosenrothen Pulver zusammenfällt. Bei 15° net besteht die Verbindung aus $\dot{\text{Di}}\dddot{\text{C}}+4\dot{\text{H}}$, bei : trocknet dagegen aus $\dot{\text{Di}}\dddot{\text{C}}+\dot{\text{H}}$.

Erstere Verbindung gab:

		Berechnet.	Gefunden.
$\dot{\text{Di}}$	693,5	43,52	43,31
$\dddot{\text{C}}$	450,0	56,48	56,69
$4\dot{\text{H}}$	450,0		
$\dot{\text{Di}}\dddot{\text{C}}+4\dot{\text{H}}$	1593,5	100,00	100,00

3) Untersuchungen einiger Verbindungen des Lanthans.

Atomgewicht des Lanthans.

Vor längerer Zeit habe ich Untersuchungen über Lanthan angestellt, und dabei als Atomgewicht desselben die Zahl 600,0 erhalten. Das damals von mir untersuchte Lanthan war aber noch nicht ganz rein, wesshalb diese Zahl zu hoch erhalten wurde.

Ausserdem besitzen wir folgende Angaben über das Atomgewicht des Lanthans:

Otto	451,0
Choubine	451,88
Rammelsberg	554,8
Holzmann	576,3 578,7 580,0
Mosander	580,0 (ungefähr)
Czudnowicz	584,6
Marignac	588,0

Was die von Otto und Choubine erhaltenen Zahlen anbelangt, so sind sie offenbar unrichtig. Solche Zahlen erhält man, wenn man Lösungen von schwefelsaurem Lanthanoxyd durch Barytsalze fällt und das Atomgewicht nach dem Gewichte des erhaltenen Schwerspaths berechnet. Dabei bildet sich aber ein sehr schwer lösliches Doppelsalz, welches das Gewicht des Schwerspaths erhöht, wodurch dann das Atomgewicht des Lanthans viel zu niedrig ausfällt.

Derselbe Umstand hat auch einen störenden Einfluss auf die von Marignac erhaltene Zahl ausgeübt, wie Marignac später selbst erkannt hat. Derselbe fand nämlich das Atomgewicht des Lanthans durch Ausfällen einer Lösung von schwefelsaurem Lanthanoxyd mit abgewogenen Mengen von Chlorbaryum und Zurückwiegen des unzersetzt gebliebenen Barytsalzes. Hierbei wurde zu viel nicht ausgefällter Baryt erhalten.

Es bleiben also nur noch die Zahlen von Rammelsberg, Holzmann, Mosander und Czudnowicz übrig, die zwischen 554,8 und 584,6 schwanken.

Ich habe neuerdings das Atomgewicht des Lanthans durch die Analysen des kohlensauren und schwefelsauren Lanthanoxyds und des Chlorlanthans zu bestimmen gesucht.

Das kohlensaure Lanthanoxyd wurde durch Fällen von schwefelsaurem Lanthanoxyd mit einfach-kohlensaurem Natron bereitet und bei 100° getrocknet. Die Analyse wurde durch Messen der durch Schwefelsäure über Quecksilber ausgetriebenen Kohlensäure und Wägen des nach starkem Glühen im verschlossenen Tiegel zurückbleibenden Lanthanoxyds bewirkt. Man erhielt auf diese Weise aus 100 Theilen kohlensaurem Lanthanoxyd:

Lanthanoxyd	68,47
Kohlensäure	27,67
Wasser	3,86
	100,00

Hiernach beträgt das Atomgewicht des Lanthans 580,4.

Das schwefelsaure Lanthanoxyd wurde untersucht, indem abgewogene Mengen von schwach geglühtem schwefelsauren Lanthanoxyd durch kleesaures Ammoniak gefällt und das Oxalat einer starken Glühhitze ausgesetzt wurde. Man erhielt dabei aus 100 Th. schwefelsaurem Lanthanoxyd:

a) 57,690 Lanthanoxyd.
b) 57,663 „
c) 57,610 „

Das Atomgewicht des Lanthans beträgt demnach:

a) 581,8
b) 580,9
c) 579,5

Also im Mittel 580,7.

Das Chlorlanthan wurde abgewogen, etwas bei Auflösung in Wasser ungelöst gebliebenes Oxychlorid Gewichte des Chlorlanthans abgezogen und hieraus [illegible] salpetersaurem Silber ausgefällt. Man erhielt aus 1[illegible]

Chlorlanthan 43,30 Th. Chlor. Hiernach beträgt das Atomgewicht des Lanthans 580,4.

Das Atomgewicht des Lanthans beträgt also:

aus dem Carbonate	580,4
aus dem Sulphate	580,7
aus dem Chloride	580,4.

Im Mittel also 580,5.

Lanthanoxyd.

Lanthanoxyd wird erhalten durch Glühen von kohlensaurem, kleesauren oder salpetersauren Lauthanoxyd, zuerst unter Zutritt von Luft und hierauf unter Einwirkung von reducirenden Gasen, gleichviel, ob man dazu die Gase der Lampenflamme, wie diess beim Didymsuperoxyd angegeben wurde, oder Wasserstoffgas anwendet. Weisse Stücke von der Textur des reducirten Superoxyds.

Spec. Gew. des aus Oxalat reducirten Oxyds 5,94.

Das Lanthanoxyd besteht aus:

		Berechnet.
Lanthan	580,5	85,31
Sauerstoff	100,0	14,69
Ln	680,5	100,00

Lanthansuperoxyd.

Das Lanthan bildet ebenso wie das Didym ein Superoxyd. Dasselbe wird erhalten durch Glühen von kohlensaurem oder kleesaurem Lanthanoxyd unter Zutritt von Luft. Das so dargestellte Superoxyd bildet lachsfarbene Stücke mit erdigem Bruche.

Ausserdem entsteht Lanthansuperoxyd beim Glühen von salpetersaurem Lanthanoxyd unter Zutritt von Luft. So dargestellt bildet es eine seidenglänzende schwammige Masse von bräunlich-grauer Farbe, die aber beim Zerreiben ebenfalls ein lachsfarbenes Pulver giebt.

Das Lanthansuperoxyd löst sich beim Uebergiessen mit Schwefelsäure, Salpetersäure oder Essigsäure unter Entwickelung von Sauerstoffgas auf.

Mit Salzsäure entbindet dasselbe eine geringe Menge von Chlor.

Wenn man abgewogene Mengen von Lanthansuperoxyd in einem verschlossenen Gefässe mit einer Auflösung von Jodkalium in verdünnter Salzsäure übergiesst, so löst sich dasselbe unter Abscheidung von Jod auf, dessen Menge durch Titriren mit Lösungen von unterschwefligsaurem Natron und Jod genau bestimmt werden kann. 100 Th. Lanthansuperoxyd geben auf diese Weise behandelt 3,873 Th. Jod. Dieselben entsprechen 0,244 Th. Sauerstoff, welche 100 Th. Lanthansuperoxyd mehr enthalten als Lanthanoxyd. Das Lanthansuperoxyd besteht daher aus:

		Berechnet.	Gefunden.
64Ln	37152,0	85,09	85,10
65O	6500,0	14,91	14,90
$Ln_{64}O_{65}$	43652,0	100,00	100,00

Das Lanthanoxyd sowohl wie das Lanthansuperoxyd lösen sich leicht und unter starker Erwärmung in Schwefelsäure, Salpetersäure, Salzsäure und Essigsäure zu farblosen Flüssigkeiten auf. Diese Lösungen werden durch Phosphorsäure, Kleesäure und Kaliumeisencyanür weiss gefällt.

Mit Hülfe des Löthrohrs geben die Oxyde des Lanthans mit Borax und Phosphorsalz farblose Gläser. Letzteres wird leicht trübe, von einer weissen Ausscheidung.

Lanthanoxydhydrat.

Lanthanoxyd hat eine grosse Verwandtschaft zum Wasser und zieht dasselbe gemeinschaftlich mit Kohlensäure aus der Luft an. In Berührung mit Wasser, besonders schnell beim Erwärmen, verwandelt sich das Lanthanoxyd in Hydrat.

Dasselbe bildet ein zartes, weisses Pulver, ganz ähnlich dem Kalkhydrat. Ebenso entsteht Lanthanoxydhydr[illegible] durch Fällen von Lösungen von Lanthansalzen mit Ka[illegible]hydrat oder Natronhydrat. Dabei erscheint es als [illegible] aufgequollener durchscheinender Niederschlag, der a[illegible] rasch Kohlensäure aus der Luft anzieht.

Ammoniak giebt mit Lösungen von Lanthans[illegible] kein Hydrat, sondern basische Verbindungen.

Schwefellanthan.

Lanthanoxyd in Dämpfen von Schwefelkohlenstoff geglüht, giebt Schwefellanthan. Dasselbe erscheint als eine gelbliche Masse, die durch Einwirkung von Wasser in Lanthanoxydhydrat und Schwefelwasserstoff zerfällt (Mosander).

Chlorlanthan.

Wenn man eine Lösung von Lanthanoxyd in Salzsäure mit Salmiak versetzt, die Lösung zur Trockne verdampft und den Salmiak durch Glühen in einem bedeckten Platintiegel verjagt, so bleibt Chlorlanthan in Form einer geschmolzenen Salzmasse von strahlig-krystallinischem Gefüge zurück. Das Chlorlanthan zerfliesst an feuchter Luft und löst sich leicht in Alkohol.

Dasselbe bestand aus:

		Berechnet.	Gefunden.
Ln	580,50	56,71	56,70
Cl	443,28	43,29	43,30
LnCl	1023,78	100,00	100,00

4fach gewässertes Chlorlanthan.

Lanthanoxyd und Lanthansuperoxyd lösen sich leicht in Salzsäure zu einer farblosen Flüssigkeit. Lässt man dieselbe bis zur Syrupconsistenz verdunsten, so erstarrt sie über Schwefelsäure zu einer strahligen Salzmasse von $LnCl + 4\dot{H}$.

Lanthanoxychlorid.

Wird das gewässerte Lanthanchlorid unter Einwirkung von feuchter Luft erhitzt, so verwandelt sich dasselbe unter Verlust von Wasser und Salzsäure in ein Gemenge von Lanthanchlorid und Lanthanoxychlorid, welches letztere beim Lösen des Lanthanchlorids in Wasser als ein weisses Pulver zurückbleibt.

Das Lanthanoxychlorid ist unlöslich in Wasser und wird sogar von Salzsäure und Salpetersäure nur schwierig und langsam gelöst. Im wasserfreien Zustande bestand dasselbe aus $\dot{L}n_2LnCl$. Man erhielt nämlich:

		Berechnet.	Gefunden.
3L̇n	2041,50	66,60	67,29
1Ln	580,50	18,94	18,47
1Cl	443,28	14,46	14,24
L̇n₃LnCl	3065,28	100,00	100,00

Chlorlanthan-Quecksilberchlorid.

Durch Verdunsten einer Lösung von Chlorlanthan und Quecksilberchlorid. Farblose Würfel, leicht in Wasser löslich, aber nicht zerfliessend. Besteht aus LnCl + 3HgCl + 8Ḣ. (Marignac.)

Fluorlanthan.

Eine Auflösung von schwefelsaurem Lanthanoxyd giebt mit Fluornatrium einen flockigen weissen Niederschlag, der sich nur wenig in Salzsäure löst.

½ gewässertes kohlensaures Lanthanoxyd.

Durch Fällen einer Lösung von schwefelsaurem Lanthanoxyd mit einfach-kohlensaurem Natron entsteht ein aufgequollener durchscheinender Niederschlag, der, bei schnellem Trocknen bei 100°, weisse Stücke mit erdigem Bruch bildet. Die Zusammensetzung entspricht der Forme 3L̇nC̈ + Ḣ. Man erhielt nämlich:

		Berechnet.	Gefunden.
3L̇n	2041,5	68,52	68,47
3C̈	825,0	27,77	27,67
1Ḣ	112,5	3,71	3,86
3L̇nC̈ + Ḣ	2979,0	100,00	100,00

2½ fach gewässertes kohlensaures Lanthanoxyd.

Durch Fällen einer Lösung von schwefelsaurem thanoxyd mit einfach- oder doppelt-kohlensaurem N bildet sich ein aufgequollener weisser Niederschlag beim langsamen Trocknen bei der Temperatur des Zir allmählich eine krystallinische Textur annimmt un in zarte, seidenglänzende, talkähnliche Schuppen v delt. Diese Verbindung ist 2L̇nC̈ + 5Ḣ. Sie bestan lich aus:

		Berechnet.	Gefunden.
3Ln	1361,0	55,02	54,00
2C	550,0	22,23	22,52
5H	562,5	22,75	23,48
2LnC+5H	2473,5	100,00	100,00

Jodsaures Lanthanoxyd.

Durch Vermischen einer Lösung von schwefelsaurem Lanthanoxyd mit Jodsäure. Weisses Pulver, das sich nur schwierig in kaltem, leicht in heissem Wasser löst. Leicht löslich in Salzsäure. Beim Verdampfen der wässrigen Lösung setzt sich die Verbindung in weissen, glänzenden, krystallinischen Schuppen ab. Besteht aus $\dot{L}n\ddot{\ddot{J}}+\dot{H}$ (Holzmann).

Bromsaures Lanthanoxyd.

Durch Fällen von bromsaurem Baryt mit schwefelsaurem Lanthanoxyd und Verdunsten des Filtrats über Schwefelsäure. Hexagonale Prismen. Besteht aus $\dot{L}n\ddot{\ddot{B}}r+5\dot{H}$ (Rammelsberg).

Phosphorsaures Lanthanoxyd.

Wenn man eine kalte Lösung von schwefelsaurem Lanthanoxyd mit ihrem Aequivalent Phosphorsäure versetzt, so wird das Lanthanoxyd theilweis als ein flockiger Niederschlag gefällt, der zu einem weissen Pulver austrocknet, das im wasserfreien Zustande aus $\dot{L}n_3\ddot{\ddot{P}}_2$ besteht. Es gab nämlich:

		Berechnet.	Gefunden.
3Ln	2041,5	53,35	53,50
2P	1784,6	46,65	46,50
Ln_3P_2	3826,1	100,00	100,00

Wenn man dagegen die Auflösung des schwefelsauren Lanthanoxyds zuvor erwärmt und hierauf nach und nach Phosphorsäure zusetzt, so bildet sich ein weisser, pulverförmiger Niederschlag, der im wasserfreien Zustande aus $\dot{L}n_2\ddot{\ddot{P}}$ bestand.

Salpetersaures Lanthanoxyd.

Lanthanoxyd löst sich leicht in Salpetersäure zu einer farblosen Flüssigkeit, die beim schnellen Eindampfen zu einer firnissähnlichen Masse eintrocknet, die an feuchter Luft zerfliesst und sich leicht in Alkohol löst. Ueberlässt man dagegen die syrupdicke Lösung des salpetersauren Lanthanoxyds über Schwefelsäure der freiwilligen Verdunstung, so erstarrt sie zu einer strahligen Salzmasse, die aus $\dot{L}n\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N} + \dot{H}$ besteht. Dieselbe gab nämlich:

		Berechnet.	Gefunden.
$\dot{L}n\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N}$	1355,5	92,34	92,92
$\dot{H}$	112,5	7,66	7,08
$\dot{L}n\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N} + \dot{H}$	1468,0	100,00	100,00

Das wasserfreie Salz hinterliess nach dem Glühen 50,015 Lanthanoxyd. Es bestand daher aus:

		Berechnet.	Gefunden.
$\dot{L}n$	680,5	50,20	50,015
$\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N}$	675,0	49,80	49,985
$\dot{L}n\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N}$	1355,5	100,00	100,000

Doppelsalz aus salpetersaurem Lanthanoxyd und salpetersaurer Magnesia.

Durch Auflösen gleicher Aequivalente von Lanthanoxyd und Magnesia in Salpetersäure und Krystallisiren über Schwefelsäure. Weisse glänzende Rhomboëder, die an feuchter Luft zerfliessen. Axenverhältniss = 0,7724 : 1 (Carius). Zusammensetzung: $\dot{L}n\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N} + \dot{M}g\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N} + 8\dot{H}$ (Holzmann).

Basisch-schwefelsaures Lanthanoxyd.

Durch Fällen von schwefelsaurem Lanthanoxyd mit überschüssigem Ammoniak entsteht ein milchweisser durchscheinender Niederschlag, der zu kreideähnlichen Stücken austrocknet. Der Niederschlag war ein Gemenge und bestand aus:

Lanthanoxyd	66,24
Schwefelsäure	14,09
Wasser	19,67
	100,00

Einfach-schwefelsaures Lanthanoxyd.

rfte sehr schwierig sein, durch blosses Krystal-
ı vollkommen didymfreies schwefelsaures Lan-
zu erhalten, da die so dargestellten Krystalle
schwache rosenrothe Färbung hatten, die be-
ieutlich hervortrat, so lange die Krystalle noch
ıren. Ganz farbloses schwefelsaures Lanthanoxyd
ı dagegen darstellen, wenn man eine Lösung sol-
stalle mit frisch durch Ammoniak gefälltem und
ewaschenem basisch-schwefelsauren Lanthanoxyd
t und das Gemenge einige Tage bei mässiger
ıtehen lässt. Dabei wird alles Didymoxyd abge-
und man erhält eine Lösung, die beim Verdun-
blose Krystalle von schwefelsaurem Lanthanoxyd
st. Das wasserfreie schwefelsaure Lanthanoxyd
t löslich in kaltem Wasser. Wenn man aber eine
irte Lösung des Salzes erwärmt, so wird 3fach-
rtes schwefelsaures Lanthanoxyd abgeschieden, das
al amorphe, kugelförmige, andermale wollähnliche
te, gewöhnlich aber sternförmig gruppirte, zarte
bildet. Diese Erscheinungen haben grosse Aehn-
mit denen, welche man beim Erwärmen von concen-
Lösungen von schwefelsaurer Thonerde beobachtet.
laher sehr wahrscheinlich, dass sie einige Chemi-
ler Meinung veranlasst haben, dass in dem Mona-
dem Pyrochlor von Miask, die viel Lanthanoxyd
n, Thonerde vorkommen solle.

s die Krystallform des schwefelsauren Lanthanoxyds
ıgt, so sind die Meinungen noch getheilt. Marig-
ılt sie für rhombisch, a : b : c = 0,5832 : 1 : 0,4265.
9° 30'. Schabus dagegen, und in neuester Zeit
Descloizeaux, halten sie für hexagonal. Das
llisirte schwefelsaure Lanthanoxyd besteht aus
$-3\dot{H}$. Ich erhielt nämlich:

		Berechnet.	Gefunden.
$La\dddot{S}$	1518,0	77,77	77,78
$3\dot{H}$	337,5	22,23	22,22
$La\dddot{S}+3\dot{H}$	1855,5	100,00	100,00

Das wasserfreie Salz bestand aus:

		Berechnet.	Gefunden.
$\dot{L}n$	680,5	57,64	57,654
$\overline{\overline{S}}$	500,0	42,36	42,346
$\dot{L}n\overline{\overline{S}}$	1180,5	100,00	100,000

Doppelsalz aus schwefelsaurem Lanthanoxyd und schwefelsaurem Kali.

Lösungen von Lanthansalzen geben mit schwefelsaurem Lanthanoxyd einen weissen, krystallinischen Niederschlag, der unlöslich ist in einer gesättigten Auflösung von schwefelsaurem Kali. Die Zusammensetzung des wasserfreien Doppelsalzes nähert sich der Formel $\dot{L}n\overline{\overline{S}} + \dot{K}\overline{\overline{S}}$.

Kleesaures Lanthanoxyd.

Kleesäure und kleesaures Ammoniak bewirken in Lösungen von Lanthansalzen einen weissen Niederschlag, der zu kreideähnlichen Stücken austrocknet. Das bei der Temperatur des Zimmers getrocknete kleesaure Lanthanoxyd enthält eine schwankende Menge von Wasser. Bei 100° getrocknet wird das kleesaure Lanthanoxyd wasserfrei und bestand in diesem Zustande aus:

		Berechnet.
$\dot{L}n$	680,5	60,19
$\bar{C}$	450,0	39,81
	1130,5	100,00

4) Ueber quantitative Bestimmung von Didymoxyd und Lanthanoxyd in Gemengen beider Substanzen.

Die Methode der quantitativen Bestimmung von Didymoxyd und Lanthanoxyd in Gemengen beider Substanzen beruht auf der Bestimmung der verschiedenen Menge von Jod, welche ihre Superoxyde bei ihrer Lösung in einem Gemenge von Salzsäure und Jodkalium frei macht.

100 Th. Didymsuperoxyd entbinden nämlich 7,070 Jod, während 100 Th. Lanthanoxyd nur 3,873 Th. Jod machen. Obgleich diese Differenz nicht sehr bede

ist, so giebt diese Methode doch ganz scharfe Resultate, weil die Zusammensetzung dieser Superoxyde, wenn sie durch Glühen der Nitrate unter Zutritt von atmosphärischer Luft dargestellt wurden, sehr constant ist, und weil die Reaction von Jod gegen Amylonlösung sehr empfindlich ist.

Man scheide also die zur Cergruppe gehörenden Oxyde aus der Lösung der Mineralien, in denen sie enthalten sind, durch schwefelsaures Kali ab, erzeuge aus ihnen Nitrate und glühe dieselben. Hierauf entferne man das Ceroxydoxydul durch wiederholtes Behandeln der so erhaltenen Oxyde mit stark verdünnter Salpetersäure. Die von dem Cer befreiten Oxyde des Lanthans und Didyms verwandle man wieder in Nitrate und setze dieselben in einer offenen Platinschale einer schwachen Glühhitze aus. Es entstehen dabei schwammige Stücke, die man zerreiben und wiederholt unter fleissigem Umrühren glühen muss, um sicher zu sein, dass die Salpetersäure vollständig verjagt wurde. Hierauf wiege man eine nicht zu geringe Menge dieser Superoxyde, nicht unter 30 Grm. ab, schütte sie in eine geräumige Flasche mit eingeriebenem Glaspfropfen und übergiesse sie in derselben mit einer zur vollständigen Lösung der Oxyde ausreichenden Quantität stark verdünnter Salzsäure, in der man ein den angewandten Oxyden gleiches Gewicht Jodkalium gelöst hat, verschliesse die Flasche und lasse die Mischung unter häufigem Umschütteln bis zur vollständigen Lösung der Oxyde stehen. Hierbei bildet sich eine von Jod gelb gefärbte Lösung, die nun auf bekannte Weise mit Lösungen von unterschwefligsaurem Natron und Jod titrirt wird.

100 Th. eines aus Lanthanocerit dargestellten Gemenges der Superoxyde von Didym und Lanthan gaben auf diese Weise behandelt 5,557 Th. Jod; sie bestanden daher aus:

Didymsuperoxyd	52,5 Theile.
Lanthansuperoxyd	47,5 „
	100,0 Theile.

5) Ueber Cerit und Lanthanocerit.

Mit dem Namen Cerit wurden bisher zwei dene Mineralien bezeichnet, die sich zwar d äusseren Eigenschaften nicht von einander unt lassen, die aber eine sehr verschiedene Zusamm haben. Das eine dieser Mineralien, nämlich Cerit, erleidet beim Glühen nur einen Gewichtsv 5 — 6 p.C., entwickelt beim Lösen in Salzsäure geringe Menge von Kohlensäure, enthält nur Lanthan- und Didymoxyd, dagegen eine grosse M Ceroxydul, nämlich 58—64 p.C.

Das andere Mineral, welches ich *Lanthanoce* werde, erleidet beim Glühen einen viel bedeuten wichtsverlust, nämlich 10 — 12 p.C., welcher a und Kohlensäure besteht. Das ungeglühte Mi wickelt beim Lösen in Salzsäure eine beträchtlic von Kohlensäure und enthält viel mehr Lantha statt 7 — 8 p.C.), und viel weniger Ceroxydul 58—64 p.C.) als der Cerit.

Vom ächten Cerit besitzen wir bereits gena sen von Rammelsberg und Kjerulf. Kürzli dieses Mineral ebenfalls unter die Hände g wesshalb ich es näher untersucht habe.

Das Resultat der Analyse war folgendes:

		Sauer-stoff.		Gef. Prop.	An Pr
Kieselerde	21,346	11,08		1,01	1,
Ceroxydul	60,987	9,03			
Lanthanoxyd	3,514	0,51			
Didymoxyd	3,905	0,56	10,91	1	1
Eisenoxydul	1,457	0,32			
Kalk	1,649	0,49			
Wasser	6,310	5,61		0,50	0,
Kohlensäure	0,832				
	100,000				

Nach Rammelsberg und Kjerulf be Cerit aus:

	Kjerulf.	Rammelsberg.
Kieselerde	21,30	19,18
Ceroxydul	58,50	64,55
Lanthanoxyd / Didymoxyd	8,47	7,28
Eisenoxydul	4,98	1,54
Kalk	1,23	1,31
Wasser	5,52	5,71
	100,00	100,00

Alle diese Analysen ergeben für den Cerit die einfache Formel $\dot{R}_2\dddot{Si}+\dot{H}$, wozu bei der von mir untersuchten Probe noch eine geringe Menge Kohlensäure kommt, welche die Basen des Minerals aus der Luft angezogen hatten.

Den Lanthanocerit habe ich bereits vor längerer Zeit unter dem Namen von Cerit untersucht. Es blieb daher nur noch übrig, nachträglich die gegenseitigen Proportionen von Lanthanoxyd und Didymoxyd zu bestimmen. Hiernach besteht das Mineral aus:

		Sauerstoff.		Gef. Prop.	Angen. Prop.
Kieselerde	16,06	8,34		8,36	8
Thonerde	1,68	0,78	11,95	12	12
Ceroxydul	26,55	3,93			
Lanthanoxyd	16,33	2,40			
Didymoxyd	18,05	2,60			
Manganoxydul	0,27	0,06			
Eisenoxydul	3,17	0,70			
Kalk	3,56	1,00			
Magnesia	1,25	0,48			
Kohlensäure	4,62	3,80		3,81	4
Wasser	8,10	7,20		7,22	7
Kupferoxyd / Kobaltoxyd	Spuren				
	99,64				

Das Lanthanocerit ist also: $4(\dot{R}_2\dddot{Si}+\dot{H})+(2\dot{R}_2\ddot{C}+3\dot{H})$.

Das Mineral wäre also eine Verbindung von Cerit mit einem basischen Carbonate von Lanthanoxyd und Didymoxyd, das in der Mitte steht zwischen dem amerikanischen Lanthanite $=\dot{R}\ddot{C}+3\dot{H}$ und dem schwedischen Lanthanite $=\dot{R}_2\ddot{C}+3\dot{H}$.

Die von Vauquelin und Hisinger als Cerit untersuchten Mineralien hatten offenbar eine dem Lanthanocerite ähnliche Zusammensetzung, nur musste man an-

nehmen, dass der von diesen Chemikern beob: grosse Glühverlust nicht allein aus Wasser, sonde Wasser und Kohlensäure bestand.

Dieselben erhielten nämlich:

	Vauquelin.	Hisinger.
Kieselsäure	17,00	18,00
Ceroxydul, Lanthanoxyd, Didymoxyd	67,00	68,59
Eisenoxydul	1,80	1,80
Kalk	2,00	1,21
Glühverlust	12,00	9,00
	99,80	99,24

XLVII.

Zur Geschichte der Wolframchlorid

Von

C. W. Blomstrand.

(In der Versammlung der Scandinavischen Naturforscher in hagen 1860 den Hauptzügen nach mitgetheilt.)

Es möchten bei wenigen unorganischen Verbind die Untersuchungen der verschiedenen Chemiker abweichenden Resultaten geführt haben, wie es b Wolframchloriden der Fall gewesen ist.

Die Anzahl dieser Verbindungen ist sehr besc (in gewöhnlichen Fällen bilden sich nur drei W chloride, während das Molybdän bei entsprechend handlung sieben verschiedene chlorhaltige Verbin entstehen lässt); eine jede von ihnen lässt sich b ger Uebung ohne Schwierigkeit in beliebiger Meng stellen; die Analyse endlich geht ganz bequem von S indem überhaupt die einfache Zersetzung durch ' zur Trennung genügt.

Es wären die widersprechenden Angaben de schwierig zu erklären, wenn nicht die allerdings seh

iegende Voraussetzung einer entsprechenden Zusammensetzung der Chloride und der Sauerstoffverbindungen von Anfang an zu irrigen Schlüssen geführt hätte, und bis zuletzt der genaueren Untersuchung hinderlich in den Weg getreten wäre

Eine kurze Darlegung der wichtigeren geschichtlichen Data möchte diese Annahme genügend bestätigen.

Die drei bis jetzt bekannten Wolframchloride wurden zuerst von Wöhler 1824 dargestellt*). Ohne die atomistische Zusammensetzung durch vollständige Analysen festzustellen, indem er sich nur so weit darüber äusserte, wie es die Zersetzungserscheinungen bei Behandlung mit Wasser zu gestatten schienen, lehrte er doch die Eigenschaften, wie sie überhaupt noch jetzt angenommen werden, sowie die vorzüglichsten Darstellungsmethoden kennen. Beim Hinüberleiten von Chlor über Wolframoxyd wurde ein gelbweisses Sublimat erhalten, das sich mit Wasser zu Chlorwasserstoff und Wolframsäure zersetzte und also als „*Chlorwolfram im maximo*“ WCl_3 angenommen wurde. Wenn derselben Einwirkung metallisches Wolfram ausgesetzt wurde, entstand ein entweder in feinen, dunkelrothen Nadeln oder gewöhnlich als geschmolzene, zinnoberähnliche Masse auftretender Körper, der mit Wasser bald violett wurde und sich allmählich völlig in Salzsäure und ein violettbraunes Oxyd zersetzte; somit das dem Oxyde entsprechende Chlorid (*Chlorwolfram im minimo* WCl_2) sein musste. Schliesslich bei Anwendung von Schwefelwolfram oder in geringer Menge bei Darstellung der höchsten Chlorverbindung ergab sich als Product eine leichtflüchtige Substanz, die beim Sublimiren sowohl als beim Erstarren nach der Schmelzung in schön rothen, durchsichtigen Nadeln anschoss. Weil auch hier, wie bei der erstgenannten Verbindung die Zersetzung durch Wasser unter Abscheidung von Wolframsäure vor sich ging, und also die nöthigen Anhaltepunkte auf der Sauerstoffseite gänzlich fehlten, wurde über die Zusammensetzung der Verbindung keine Vermuthung ausgeprochen.

*) *Svenska Vet. Ak. Handl. 1824. 99.* Pogg. Ann. XI, 345.

Die vollständigere Untersuchung der Wolframchloride wurde 1835 von Malaguti vorgenommen, „um an die Stelle von Hypothesen Thatsachen zu setzen, und zum wenigsten zu beweisen, dass die Wissenschaft, ganz abgesehen von der Erfahrung, bisweilen Resultate voraussehen kann"*).

Die sämmtlichen Wolframchloride von Wöhler wurden der Analyse unterworfen, indem aus der durch Zersetzung mit Wasser erhaltenen Menge Wolframsäure das Wolfram bestimmt wurde, das Chlor aber nur aus dem Gewichtsunterschied. Die niedrigste und höchste Chlorverbindung wurde genau so zusammengesetzt gefunden, wie es Wöhler vermuthet hatte. Das Mittel von 3 Analysen gab für das *Chlorid* 57,61 statt 57,20 (nach damals angenommenen Atomgewichten), für das *Superchlorid* 46,72 statt 47,11. Die dritte Verbindung ergab sich als ein *intermediäres Chlorid* W_2Cl_5 (gefunden 51,61 und 51,42, berechnet 51,67), also ihrer Zusammensetzung nach dem sehr gelegentlich entdeckten blauen Oxyde analog. Nach vergeblichen Versuchen, die Ursachen der auffallenden Anomalie einer solchen Zusammensetzung bei der schon erwähnten Zersetzung durch Wasser (unter augenblicklicher Bildung von WO_3) auszufinden, wird die Erklärung dieser Erscheinung anderen Chemikern überlassen. Die vollkommene Uebereinstimmung zwischen den Chlor- und Sauerstoffverbindungen war jedenfalls gewonnen:

$$WO_2, W_2O_5, WO_3$$
$$WCl_2, W_2Cl_5, WCl_3.$$

Veranlasst durch die Beobachtung, dass das „Wolframchlorid im maximo" bei starker Erhitzung in Wolframsäure und rothes Chlorid zerfällt, lieferte H. Rose einige Jahre

---

*) „Ueber die Existenz eines intermediären Wolframoxydes und Wolframchlorürs etc." *Ann. de Chim. et de Phys. 1835. T. 60.* Dies. Journ. VIII, 179.

Ich kann nicht umhin, ein in der neuesten Zeit über diese Arbeit gefälltes Urtheil (A. Riche, cit. Abh.) anzuführen: „*J'y ai puisé d'excellents renseignements. Toutes les analyses ont été faites avec les soins les plus scrupuleux et sont d'une exactitude parfaite.*"

später*) den bestimmten Nachweiss, dass diese Verbindung ein *Biacisuperchlorid*, $WCl_3 + 2WO_2$, sei, mit 64,14 statt 46,72 pr. W., wie es Malaguti gefunden hatte**).

Es verdient bemerkt zu werden, dass diese in mehrfacher Hinsicht wichtige Entdeckung schon mehrere Jahre früher bei dem Bericht über die Wöhler'sche Untersuchung (Jahresber. 1825) von Berzelius vorausgesagt wurde. Es heisst nämlich (l. c.): „Man könnte sagen, dass die rothe Verbindung Superchlorid sei, die früher besprochene möglicherweise Wasser oder Sauerstoff neben Chlor und Wolfram enthalte." Nach der zweifellosen Bestätigung dieser Vermuthung wurde z. B. im Lehrbuch von Berzelius das intermediäre Wolframchlorid von Malaguti ohne weiteres als *Superchlorid* aufgenommen.

Man nahm also allgemein für die Wolframchloride die folgenden Formeln an:

$$WCl_2, WCl_3 \text{ und } WCl_3 + 2WO_2 (WClO_2).$$

Durch eine ausführliche Untersuchung über die Haloidverbindungen des Wolframs von v. Borck***) wurden im angeführten Schema neue Aenderungen veranlasst, und die schon ziemlich befestigten Ansichten wiederum zum Schwanken gebracht.

Betreffend das Bioxychlorid, die Angaben von Rose bestätigend, nimmt er ebenfalls ein zweiatomiges *Chlorid*

*) Pogg. Ann. XL, 395.

**) Man könnte zweifeln, dass die genannten Chemiker dieselbe Verbindung untersuchten, wenn nicht die bestimmte Aussage von Malaguti da wäre, „wenn man das metallische Wolfram durch Oxyd ersetzt, so erhält man die höchste Chlorverbindung". Es weiss aber jetzt Jedermann, dass bei solchem Materiale die sauerstoffhaltige Verbindung unerlässlich entstehen *müsse*.

Auch Wöhler hatte von dieser Verbindung eine Analyse angestellt und mit den Resultaten von Rose ziemlich übereinstimmend 62,57 pr. W. erhalten. Dass er dessenungeachtet die Formel WCl_3 festhält, erklärt sich ganz natürlich aus der Annahme von einfachen Chloratomen, wobei die Formel WCl_3 ziemlich genau demselben Procentgehalt an Wolfram entsprechen muss, wie diejenige $W\text{-}Cl_3 + 2WO_2$ bei doppelten Chloratomen, nämlich WCl_3 63,65 pr. W., $W\text{-}Cl_3 + 2WO_2$ 64,14 pr. W.

***) Lund 1851. Dies. Journ. LIV, 254.

(WCl_2) an, führt aber statt WCl_3 die Formel W_2Cl_5 noch einmal ein. Es ist indessen die rothe Verbindung, die sich gemäss der Vorschrift von Wöhler am besten mittelst Schwefelwolfram darstellen lässt, also das intermediäre Chlorid von Malaguti oder das Superchlorid der späteren Verf., welcher die Formel des Chlorides WCl_2 zuerkannt wird, während das neuentdeckte *Superchlorid* im Producte der Anwendung von metallischem Wolfram, also der sich mit Wasser in Chlorwasserstoff und violettbraunes Oxyd zersetzenden Substanz, mit einem Worte im früheren Chlorid aufgefunden wurde. Genau stimmende Analysen fehlten nicht zur Bestätigung der neuen Betrachtungsweise, welcher gemäss also die Formeln WCl_2 und WCl_3 gegen W_2Cl_5 und WCl_2 ausgetauscht werden mussten.

Als ich 1855 bei Besprechung meiner Untersuchung „über das Verhalten des Chlors zum Molybdän" beiläufig eine Vergleichung zwischen den Chlorverbindungen der so nahe verwandten Metalle Molybdän und Wolfram anstellte, fand ich bei genauerer Prüfung der von v. Borck selbst mitgetheilten analytischen Resultate die dringende Veranlassung für die rothe Verbindung die Formel $WCl_2O(2WCl_3 + WO_3)$ statt WCl_2 vorzuschlagen. Ueber das nach den bisherigen Annahmen ganz unerklärliche Verhalten der Verbindung gegen Wasser war somit der vollständigste Aufschluss gegeben, sowie auch eine einzeln dastehende und bisher wenig beachtete Notiz von Bonnet*) über die Existenz eines „wolframsauren Wolframchlorides" ($2WCl_3 + WO_3$) dadurch ihre Bestätigung gefunden hatte.

Die Lehrbücher hatten mittlerweile ihr bestes zu thun, um die Angaben von v. Borck den früheren anzupassen, wenn sie nicht alle ohne weiteres neben einander anführten. So heisst es z. B. in dem ausgezeichneten Handbuche von Otto nach Erwähnung des Verhaltens vom Wöhler'schen Chloride gegen Wasser: „Nach v. Borck soll dabei Wolframsäure entstehen, was nicht wahrscheinlich." Das

*) Dies. Journ. X, 206.

Chlorid dieses Verf. wird weiter nicht angedeutet. Die Beschreibung der Verbindung W_2Cl_5 nach v. Borck wird ferner mitgetheilt, fast genau mit der des vorher beschriebenen WCl_2 übereinstimmend. Schliesslich bei Erwähnung der Producte, die man erhält, wenn über ein erhitztes Gemenge von Wolframsäure und Kohle Chlorgas geleitet wird, kommt Folgendes vor: „Ist die Menge der Kohle beträchtlich, so wird grösstentheils rothes Chlorid gebildet. Nach H. Rose soll bei der Behandlung des Gemenges von Wolframsäure und wenig Kohle in Chlorgas zugleich das der Wolframsäure proportionale Superchlorid als rothes Sublimat auftreten. Bonnet giebt an, auch ein Acisuperchlorid, $2WCl_3+WO_3$, erhalten zu haben; v. Borck konnte aber dasselbe nicht bekommen.“ Es möchte dem Leser hierbei nicht leicht einfallen, dass in den auf besagte Weise von den Chemikern erhaltenen Producten die wiederholt auftretende rothe Substanz immer dieselbe gewesen sei, und dass nur Bonnet ihre wahre Natur eingesehen habe.

Die Untersuchungen von A. Riche über das Wolfram und verschiedene seiner Verbindungen (1856 u. 57 im Laboratorium von Dumas)*) führten endlich ihrerseits in Hinsicht der Chloride zu Resultaten, die von den vorher erhaltenen sehr abwichen. Die Arbeiten der Vorgänger bis auf Wöhler und Malaguti gänzlich ignorirend, erkennt der Verf., wie es nach dem schon oben mitgetheilten nicht anders zu erwarten war, in der gelblichen und rothen Verbindung die beiden *Oxychloride* $WClO_2$ und WCl_2O; dem Producte aber bei Einwirkung von Chlorgas auf metallisches Wolfram, das sich mit Wasser in Chlorwasserstoff und dunkel gefärbtes Oxyd zersetzt, schreibt er die Formel des *Superchlorids* WCl_3 zu. Es soll indessen ausserdem das wirkliche *Chlorid* erhalten werden können, wenn man die Verbindung WCl_3 bei gelinder Hitze in Wasserstoff reducirt und die Einwirkung unterbricht, sobald sich kein Chlorwasserstoff mehr entwickelt; es bleibe eine schwärzlich braune Masse von der angegebenen Zusammensetzung („*se décomposant par l'eau en donnant naissance*

*) *Ann. de Chim. et de Phys. L, 15.* Jahresber. 1856, 372; 1857, 184.

au bioxide de tungstène"), die aber nur schwierig zu erhalt
sei, da bei zu starker Hitze WCl_3 verflüchtigt und e
Theil zu Metall reducirt werde.

Es war eben meine Absicht, als ich das erste M
meine Versuche mit den Wolframchloriden anstellte, d
Ergebnisse der reducirenden Einwirkung von Wasserst
zu untersuchen, weil ich auf diesem Wege ein Wolfra
chlorid zu erhalten hoffte, das mit den interessanten M
lybdänverbindungen mit Chlor und Brom im minimo corr
spondire. Es zeigte sich sogleich, dass ein solches g
nicht zu bekommen war. Doch wollte ich die Gelegenhe
nicht unbenutzt lassen, die schon bekannten Wolframchl
ride genauer zu studiren, um dadurch die wiedersprech
den Angaben der Chemiker über diesen Gegenstand z
erklären und wo möglich in Uebereinstimmung zu bringe

Die Verschiedenheit der Auffassung der in Rede st
henden Verbindungen tritt am deutlichsten hervor, wen
man die mitgetheilten geschichtlichen Notizen in ein leich
übersichtliches Schema zusammenstellt:

	Product aus metall. W., mit Wasser Oxyd bildend.	aus WS_2, roth; — säure.	aus WO_3- — säure.
Nach Wöhler 1824	WCl_2	?	WCl_3
„ Malaguti 1835	—	W_2Cl_5	—
„ Rose 1838	—	WCl_3	$WClO_2$
„ v. Borck 1851	W_2Cl_5	WCl_2	—
„ Riche 1857	WCl_3	WCl_2O	—

und ausserdem das von Riche durch Reduction erhalten
WCl_2.

Es zeigt sich recht deutlich, wie man immer die de
Wolframoxyden entsprechenden Chlorverbindungen gesuch
hat. Wo sie aber eigentlich zu finden sind, ist allerding
aus dem obigen Schema schwierig zu sehen.

Wie sich bei diesem Wirrwarr von streitigen Angabe
die Verf. der Lehrbücher verhielten und verhalten musste
mag schliesslich mit einem Beispiele erörtert werden. Ir
Lehrbuch der Chemie von J. J. Scherer, Wien 1861 (ic
wähle diess als das neueste, das mir zu Gebote steh
werden die folgenden Wolframchloride kürzlich beschriebe

1) WCl_2 nach den Angaben von Wöhler, 2) WCl_3 nach Riche, 3) $WCl_2 + WCl_3$ nach v. Borck, die eine wie die andere bei Verbrennung von metallischem Wolfram in Chlorgas erhalten, und 4) $WCl_3 + WO_2$ (Druckfehler statt $2WCl_3 + WO_3$) oder WCl_2O nach Riche, wo es weiter heisst: „nach v. Borck ist die Formel dieser Verbindung $WCl_3 + 2WO_3$. Sie bildet gelbweisse Schuppen“ u. s. w. Die auf keine Weise zu berichtigende Verwechselung der Oxychloride ausgenommen, wüsste ich nicht, wie man die Wolframchloride bei dem jetzigen Standpunkte unserer Kenntnisse besser und zuverlässiger beschreiben sollte.

In der Reihenfolge, welche die geschichtliche Auseinandersetzung an die Hand giebt, will ich zuerst die drei Chloride von Wöhler besprechen.

Die Natur der *aus Wolframoxyd erhaltenen Verbindung* ist seit der Arbeit von Rose über jeden Zweifel erhoben. Eine wiederholte Analyse wäre um so mehr überflüssig gewesen, als auch die späteren Verf. dieselbe Formel $WCl_3 + 2WO_3(WClO_2)$ ohne Ausnahme gefunden haben.

Um so minder sind die Verf. über *die rothe Verbindung* einig gewesen, indem dafür die Formeln W_2Cl_5, WCl_3, WCl_2 und WCl_2O aufgestellt worden sind. Wie schon früher angeführt wurde, war ich meinestheils keinen Augenblick in Zweifel, dass nicht die letztgenannte die allein richtige wäre.

v. Borck hatte als Mittel von vier gut übereinstimmenden Analysen gefunden:

$$\begin{aligned} W &= 53{,}98 \\ Cl &= 40{,}76 \\ \hline &\ 94{,}74 \end{aligned}$$

also Verlust = 5,26.

„Den Verlust einem angezogenen Wassergehalt und dadurch entstandener theilweiser Zersetzung zuschreibend, berechnet er das Resultat auf 100 Th. und erlangt also die Formel des Chlorides:

	Berechnet.	Gefunden.
W =	56,99	56,48
Cl =	43,31	43,52

Das Wöhler'sche Chlorid darstellend, erhielt Verf. ein Sublimat, aus dem sich die leichtflüchtigere ı Verbindung durch gelindes Erhitzen verflüchtigen] Das Hauptproduct wurde zu W_2Cl_5 bestimmt; wo denn das Chlorid, über dessen Existenz ja gar nich zweifeln war, natürlicher zu suchen als in der gleichz entstehenden rothen Verbindung?

Bei unbefangener Betrachtung war die Gegenwart Sauerstoff nicht zu übersehen.

Riche stellte die Verbindung dar, indem er Chlo auf ein erhitztes Gemenge von Wolframsäure und K einwirken liess. Bei der von mir zur weiteren Bestätig angestellten Analyse wählte ich ein nach der erwäh Methode von v. Borck dargestelltes Präparat.

0,300 Grm. schön krystallisirte Substanz, abgew im Röhrchen, aus der Sublimationsröhre am einen I geschmolzen, am andern über der Verengung abgesc ten, gab, durch Wasser zersetzt, 0,202 WO_3 und mit Si salz 0,504 AgCl.

Die Analyse bestätigt vollkommen die Formel V oder $2WCl_3 + WO_3$.

	Berechnet.	Gefunden v. Borck.	v. Riche.	von mir.
W	= 53,80	53,98	52,30	53,40
Cl	= 41,53	40,76	41,91	41,57
O	= 4,67			
	100,00			

Dass Malaguti aus seinen Analysen die W_2Cl_5 herleitet, lässt sich durch die fehlende Chl mung genügend erklären. Er fand W = 51,50, entspricht aber W 50,90, während WCl_2 56,48, WCl fordert. Bei der Unkenntniss von sauerstoffhal bindungen war also die dem intermediären O entsprechende Zusammensetzung hinlänglich be

Die Annahme der Formel WCl_3 war seine um die mit der Säure correspondirende Chlo nicht gänzlich zu verlieren, übrigens ausser halten gegen Wasser, das allerdings diese Auf wahrscheinlich machte, jeder thatsächlichen behrend.

Es lassen sich jetzt bei Kenntniss der wahren Zusammensetzung auch die verschiedenen Umstände sehr leicht erklären, unter welchen die rothe Verbindung sich bildet. Wie das Bioxychlorid immer entsteht, wo das Material Sauerstoff in hinreichender Menge, etwa 2 O auf 1 W, enthält, indem sich das Chlor ohne weiteres hinzufügt, $WO_2 + Cl = WO_2Cl$, so tritt bei geringerem Sauerstoffgehalt die rothe Verbindung regelmässig auf, es sei denn bei Anwendung von unvollständig reducirtem Metall oder einem Gemenge von Wolframsäure und Kohle, und zwar im letzteren Falle sogar als Hauptproduct, wenn die Hitze nicht hoch genug gesteigert wird, um die Säure gänzlich zu reduciren. Wöhler empfahl aber das Schwefelwolfram als das vorzüglichste Material zur Darstellung der rothen Verbindung, und v. Borck bestätigte diese Aussage, sein rothes Chlorid betreffend. Es ist über die wahrscheinliche Gegenwart von Sauerstoff auch in diesem Materiale keine Hypothese von Nöthen. Der letztgenannte Verf. hebt nämlich ausdrücklich hervor, dass auf nassem Wege kein sauerstofffreies Wolframsulfuret zu erhalten sei. „Bei Darstellung der Wolframchloride aus dem Sauerstoff Unannehmlichkeiten befürchtend, stellte er also das Sulfuret auf trocknem Wege dar; es zeigte sich aber, so erhalten, von Salzbildnern beinahe gar nicht angreifbar. Er musste deswegen das auf nassem Wege bereitete anwenden.“ Kein Wunder also, wenn es später heisst: „Das Wolframchlorid wurde auch durch Erhitzung von Schwefelwolfram in Chlorgas erhalten, und diese Darstellungsweise zeigte sich von allen am vortheilhaftesten, weil sie ein reines Chlorid gab.“

Es liesse sich bei der sehr wahrscheinlichen Annahme eines Oxysulfides der Vorgang auf folgende Weise ganz einfach auffassen:

$$WS_2O + Cl_2 = S_2Cl + WCl_2O.$$

Die wahre Natur des *aus metallischem Wolfram erhaltenen Productes* war a priori gar nicht einzusehen.

Bei der mehrfach besprochenen Zersetzungsweise durch Wasser war die Formel von Riche WCl_3 wenig wahrscheinlich; viel mehr die von Borck aufgestellte:

W_2Cl_5. Andererseits war es mir, als ich zur Aufbewahrung als Präparat die Verbindung darstellte, schon vor geraumer Zeit aufgefallen, dass die Eigenschaften des Productes ganz andere waren, als die von Borck für seine Verbindung angegebenen.

Hatten also die Chemiker verschiedene Verbindungen untersucht oder hatten beide unrecht?

Es lagen nämlich ausserdem auch für die Formel des Chlorides sehr genaue Analysen von Malaguti vor!

Die Ergebnisse meiner Untersuchung zeigen mit Bestimmtheit, dass nur die Formel von Riche die wahre Zusammensetzung der Verbindung angiebt, oder mit anderen Worten, dass bei Einwirkung von Chlor auf Wolframmetall keine andere sauerstofffreie Verbindung entsteht, als das *Superchlorid*, wenigstens nicht in bestimmbarer Menge.

Die von Wöhler gegebene Beschreibung seines „Chlorwolframs im minimo“ ist in den Hauptzügen schon mitgetheilt. Malaguti, Rose und Andere, die ebenfalls ein Chlorid annahmen, fügten nichts Neues hinzu. Aber auch die Beschreibung des Superchloridchlorides von Borck stimmt auf das genaueste damit überein. „Die Verbindung $WCl_2 + WCl_3$ bildet eine dunkelbraunrothe spröde Masse mit krystallinischem Bruch, die beim Erhitzen schmilzt, dann kocht und einen rothgelben Dampf giebt; bei langsamer Krystallbildung entstehen grosse, *braunrothe*, quadratische Prismen: in Wasser zersetzt sie sich zu Chlorwasserstoff und blauem Oxyd, welches allmählich zu Wolframsäure wird. Zuweilen entstand ein mechanisches Gemenge von Wolframsäure und braunem Oxyd*).“

Ich bin fest überzeugt, dass die oben genannten Verf. ohne Ausnahme ein Gemenge von Superchlorid mit dem rothen Oxychloride unter den Händen gehabt haben.

Wenn man mit mehr oder minder sauerstoffhaltigen Materialien (schlecht reducirtem Metall oder mit Luft gemengtem Chlorgas) operirt, bildet sich immer im ersten Stadium der Einwirkung ein reichliches, lockeres Sublimat vom gelbweissen Oxychloride, welchem bald die leich-

---

*) Cit. Abh. 529. Jahresber. 1851, 346.

schmelzbare rothe Verbindung WCl_2O nachfolgt, bis zuletzt die sauerstofffreie Verbindung allein auftritt. Wenn also die anfangs auftretenden Sublimate sogleich weggetrieben werden, bis beim Erkalten keine rothen Krystallnadeln mehr erscheinen, erhält man ohne besondere Schwierigkeit, aber nicht leicht auf andere Weise, ein wirklich sauerstofffreies Product*).

Wiederholte Analysen mit Präparaten aus verschiedener Bereitung möchten hinreichend für die Formel des Superchlorides sprechen. (Das Umsublimiren wurde in Chlorgas ausgeführt, wie es auch v. Borck gethan hatte.)

Anal. 1. 1,181 Grm. nicht sublimirte Substanz gab (auf dem Filter mit wenig Wasser behandelt) im Tiegel durch Ammoniak zersetzt 0,688 WO_3.

2. 1,079 Grm. gab auf gleiche Weise behandelt 0,632 WO_3.

3. 0,955 Grm. ebenso 0,552 WO_3.

4. 1,095 Grm. drei Mal sublimirte Substanz, unmittelbar in den Tiegel genommen und mit Ammoniak zersetzt, gab 0,509 WO_3.

5. 0,422 Grm. ebenso 0,247 WO_3.

6. 0,607 Grm. gab mit Wasser behandelt nach 30 Stunden im Filtrate mit Silbersalz 1,304 AgCl.

7. 1,042 Grm. ebenso durch längere Berührung mit Wasser zersetzt gab 0,610 WO_3.

Gefunden von mir.

	Berechn.	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	Medium.
W	= 46,35	46,20	46,45	45,84	46,49	46,28	—	46,43	46,28
Cl	= 53,65	—	—	—	—	—	53,15	—	53,15
	100,00								99,43

Gefunden von Riche.

	1.	2.	3.
W =	44,72	45,60	46,23 **)
Cl =	54,64	54,27	—

*) v. Borck stellte aus dem gesammten Producte durch vorsichtiges Sublimiren die rothe Verbindung dar. Die hinlängliche Erhitzung und die dadurch zu erzielende Reinheit der rückständigen Substanz war aber durch nichts bewiesen.

**) Nach den Angaben des Verf. umgerechnet, gesetzt W = 92 und Cl = 35,5 statt 87 und 36, wie Riche die Atomgewichte an-

[redacted]

Die Eigenschaften der Verbindung, beinah Ausnahme der leichten Schmelzbarkeit und der Farbe des Gases, weichen nicht unbedeutend v teren Angaben ab. Die Farbe ist dunkel violet im geschmolzenen Zustande, braunschwarz, ab *mit der leisesten Neigung ins Rothe.* Sie krystallis schwierig, bei sehr langsamer Erhitzung in dünn pen und zerriessenen Krystallblättern, und ersta nach dem Schmelzen kaum merkbar krystallinis vollständigen Erkalten zerspringt die geschmolze (sogar die grösseren Krystallblätter), indem d stücke unter lautem Knistern weit umher ge werden, bis zuletzt alles in ein feines, scheinbar nisches Pulver von glänzend violetter Farbe v ist. Anders als in dergleichen Pulverform lässt halb die Substanz kaum aufbewahren. Diese s Eigenschaft scheint um so mehr hervorzutreten, die Verbindung ist*).

Bei Behandeln der Verbindung mit kaltem W anfangs gar keine merkbare Reaction ein; es v Wärme frei und die krystallinischen Partikelch sich Stunden lang unverändert ohne ihren Glan ursprüngliche violette Farbe zu verlieren, bis der Oberfläche, später durch die ganze Masse (

---

nimmt, und zwar dieses ganz ohne Berechtigung, jenes sten aus unzureichenden Gründen. (Wie bekannt hat in Zeit Scheibler (dies. Journ. LXXX, 204) die Zahl 92 funden.) Der hohe Chlorgehalt scheint allerdings für zu sprechen, weil WCl_3 darnach berechnet 44,96 W und fordert. Anal. 3 gestattet doch die Annahme, dass der aus mitgefälltem AgO, WO_3 herrühre. Die einfache Wol mung ohne Rücksicht des Chlors muss jedenfalls die ge sultate geben.

*) Dass Riche diese Eigenschaft nicht erwähnt, lä einfachsten dadurch erklären, dass er das Präparat i Menge und mit Anwendung von einer durch Kohle erh cellanröhre darstellte, während ich bei meinen Versuc Glasröhren und gewöhnliche Spirituslampen anwendete langsamere Erkaltung musste natürlicherweise der Substa Zähigkeit und Cohärenz geben.

lich gefärbte Wolframsäurehydrat hervortritt. Mit kochendem Wasser nimmt die Lösung eine schwach blaue Farbe an, und die Substanz wird schnell in schwarzgrünliche bis gelbe Wolframsäure umgesetzt. Auch die kaustischen *Alkalien* wirken bei gewöhnlicher Temperatur langsam ein; beim Erhitzen wird die Reaction auf einmal sehr heftig, die Masse quillt stark auf und die Flüssigkeit wird intensiv blau, bis sich nach kurzer Zeit alles farblos löst, einige schmutzig braune Flocken ausgenommen. *Chlorwasserstoffsäure* bewirkt anfangs keine Veränderung; auch beim Erhitzen hält sich die Lösung farblos, und eine halbe Minute Kochen ist schon genug, um die rein gelbe Wolframsäure hervorzurufen.

Das Verhalten gegen Wasser und Alkalien, das die Annahme der Formel WCl_2 von Alters her veranlasste, erweist also allerdings die Gegenwart von Spuren einer niedrigeren Chlorverbindung, die sich auch dem mit grösster Sorgfalt bereiteten Superchloride wie es scheint unvermeidlich beimengt. Doch möchte man andererseits die auffallende Beständigkeit der reinen Verbinduug nicht gehörig beachtet haben, und es wäre vielleicht keine allzu gewagte Behauptung, dass unverändertes violettes Superchlorid bei den früheren Versuchen einen hauptsächlichen Theil des „violettbraunen" Oxydes ausgemacht habe*). Es lässt sich doch immer annehmen, dass unter gewissen Umständen, z. B. bei starker Hitze und schwachem Chlorstrome, die beigemischte niedrigere Verbindung in grösserer Menge aufgetreten sein könne. Ein Gehalt vom rothen Oxychloride muss übrigens schon für sich eine lebhaftere Reaction veranlassen.

Wie langsam das Wasser auf das Superchlorid zersetzend einwirkt, zeigt sich am besten an einem bei der Anal. 2 angestellten Versuche. Die abgewogene Substanz 1,079 Grm. wurde sogleich aufs Filter genommen und $\frac{1}{2}$ Stunden lang der Einwirkung des Wassers ausgesetzt (das Filter 4 Mal voll genommen). Die durchgehende

*) Auch Riche hat die langsame Zersetzung des Superchlorides gänzlich übersehen.

farblose Flüssigkeit gab mit Silbersalz 0,156 Grm.
oder 0,008 Cl, entsprechend 3,57 pr. Cl. Vom g
Chlorgehalt 53,65 pr. war also nur dieser geringe A
in Freiheit gesetzt.

Dass die Analysen von Malaguti genau m
Formel des Chlorides WCl_2 stimmen, kann ich um s
niger zu erklären versuchen, als alle näheren Det
der Abhandlung fehlen. Dagegen lassen sich die
tate der Analysen von Borck, die ziemlich überei
mend auf die Formel W_2Cl_5 hinweisen*), mit g
Wahrscheinlichkeit durch die schon gedachte Anr
erklären, dass er nämlich mit einem Gemenge von
chlorid und rothem Oxychlorid zu thun gehabt
Nach dem gegenseitigen Verhältnisse dieser Gemeng
muss die Analyse mehr oder minder genau der F
W_2Cl_5 entsprechen. Es giebt nämlich z. B.:

$$3WCl_3 + 2WCl_2O;\ WCl_3 + WCl_2O;\ 2WCl_3 + 3WCl_2$$
$$WCl_3 + 2WCl_2O.$$

5W = 49,17	2W = 49,80	5W = 50,55	3W = 5
13Cl = 49,12	5Cl = 48,03	12Cl = 46,82	7Cl = 4
2O = 1,71	O = 2,17	3O = 2,63	2O =
100,00	100,00	100,00	10

von Borck gef. Medium**) W_2Cl_5.

W = 50,42	2W = 50,90
Cl = 47,29	5Cl = 49,10
	100,00

---

*) v. Borck erhielt in 4 Analysen, bei Eindampfung mit
niak bei 100°, das Wolfram als $\dot{A}m\dddot{W}_2 + \dot{H}$ (Scheibler hat
neuerdings die Formel von Lotz $\dot{A}m_3\dddot{W}_7 + \dot{H}_3$ bestätigt), das
als AmCl berechnend, und nachherigem Glühen der WO_3:

	1.	2.	3.	4.		
W =	51,37	50,70	50,97	48,84	oder	51,85
Cl =	48,21	48,28	47,12	45,38		48,15,

wenn man einen Wägungsfehler annehmend, die Resultate auf 1
berechnet. W_2Cl_5 giebt aber:

W = 50,90
Cl = 49,10
100,00

**) Oder wenn man die vierte Analyse vernachlässigt:

W = 51,01
Cl = 47,84

Ist die oben besprochene Formel von Lotz richtig, so muss
Chlorgehalt zu hoch ausfallen.

Andererseits habe ich aus eigener Erfahrung gefunden, dass, was übrigens kaum zu erwarten wäre, das fragliche Gemenge in hohem Grad die Eigenschaften einer constanten Verbindung besitzt, und zwar mit den von Borck für das Superchloridchlorid, von Wöhler für das Chlorid angegebenen in auffallender Weise übereinstimmend.

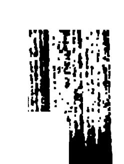
Es schmilzt und verflüchtigt sich unter Bildung von intensiv rothgelbem Gas, worin übrigens die beiden Gemengtheile ganz übereinkommen; krystallisirt bei raschem Erhitzen in gut ausgebildeten braunrothen Prismen und erstarrt nicht minder nach dem Schmelzen ausgezeichnet krystallinisch, indem aus dem erstarrenden Tropfen nach allen Richtungen hübsche Kryställchen hervorschiessen. Man kann sich schwer überzeugen, dass eine so krystallisationsfähige Substanz wirklich nur ein Gemenge sei. Bei sehr gelindem und vorsichtigem Erhitzen lässt sich aber die rothe Verbindung nach und nach austreiben, bis die immer mehr ins Blaue ziehende rückständige Substanz beim Erkalten zu decrepitiren anfängt und damit auch die übrigen Eigenschaften des reinen Superchlorides zeigt. Was also das frühere Wolframchlorid besonders auszeichnete, die dunkelrothe Farbe und das leichte Krystallisirtwerden, verdankte es ausschliesslich dem Oxychlorid WCl_2O.

Zur weiteren Bestätigung der gemachten Annahmen hinsichtlich der Zusammensetzung der Wöhler'schen Wolframchloride will ich schliesslich auf einige *Reactionen* die Aufmerksamkeit richten, die bei den angenommenen Formeln sich sehr leicht, sonst aber fast gar nicht erklären lassen.

Das erst von Rose beobachtete, geschichtlich interessante Verhalten des Bioxychlorides bei starkem Erhitzen wird gewöhnlich als ein Zerfallen desselben in Wolframsäure und Chlorid unter Abgeben von Chlor betrachtet (z. B. Rose, Gmelin, v. Borck etc.), etwa nach der Formel:

$$3WClO_2 = 2WO_3 + WCl_2 + Cl.$$

Viel einfacher erklärt sich die Erscheinung, wenn man in dem sich verflüchtigenden rothen Körper das Oxychlorid



Eine andere Bildungsweise des rothen Chlor
nicht minder interessant. Es fiel mir längst bei
Versuchen auf, dass, wenn ich die, z. B. bei Dar
des Chlorwolframs aus unreinem Metall, anfangs
henden Producte fortgetrieben hatte und später da
haltene Gemenge umsublimirte, nicht die gerings
des weissen Oxychlorides, wie reichlich es auch
ginnender Einwirkung auftrat, mehr zu entdecken
dem sich alles in rothes Oxychlorid verwandelt hat
bei Annahme eines Superchlorides lässt sich die E
ungezwungen erklären:

$$WClO_2 + WCl_3 = 2WCl_2O.$$

Aus einem Gemenge von Superchlorid und Biox
wird beim Erhitzen das rothe Oxychlorid gebildet.

Es zeigt sich also durch die Reactionen nicht
wie durch die gefundene Zusammensetzung, dass
mehrfach erwähnte rothe Wolframchlorid den nat
Uebergang zwischen dem Superchlorid und dem
chlorid bildet, wie das letztere andererseits zwisch
und der Säure.

$$WCl_3 : WCl_2O : WClO_2.$$
$$WO_2 : WO_2Cl : WOCl_2.$$

Der Kürze wegen habe ich für die Oxychlorid
haupt die einfacheren Formeln benutzt. Man könn
wie es schon Riche bemerkt hat, die drei Chlo
Wolframs auch als Substitutionsproducte der Sä

Riche gab an, dass beim Erhitzen des Wolframsuperchlorides in Wasserstoff das wirkliche Chlorid entstehe, hob aber die Schwierigkeiten hervor, welche die Reindarstellung des Productes verhindern. v. Borck suchte vergebens auf diesem Weg eine niedere Chlorverbindung zu erhalten, „wegen der bei Erhitzung eintretenden totalen Reduction zu Wolframmetall".

Es ist mir ohne besondere Schwierigkeiten gelungen, das Reductionsproduct vollkommen rein und von constanter Zusammensetzung in beliebiger Menge darzustellen; nur ist die Arbeit ziemlich zeitraubend.

Wird das Superchlorid längere Zeit in Wasserstoff erhitzt, wobei man ein völliges Verflüchtigen gar nicht zu vermeiden hat, so wird die Substanz allmählich schwieriger schmelzbar, zeigt immer grössere Geneigtheit zum Krystallisiren und verliert mehr und mehr die Eigenschaft beim Erkalten zu zerspringen. Schliesslich wird ein ganz gleichförmiger Körper erhalten, der sich auch bei fortgesetzter Erhitzung nicht weiter verändert, wenn man nur die Hitze nicht zu hoch steigert, weil sonst augenblicklich ein spiegelnder Ueberzug von Metall entsteht. Er lässt sich also sogar in Wasserstoff beliebig umsublimiren, was aber zur letzten Reinigung am Vortheilhaftesten in Kohlensäure geschieht.

Die so erhaltene Verbindung ist das wahre bisher nicht beschriebene *Superchloridchlorid*, W_2Cl_5.

Anal. 1. 0,510 Grm. 5 Mal in Wasserstoff sublimirt, wurde mit Beihülfe von Ammoniak aus der Röhre direct in den Platintiegel genommen, abgedampft und geglüht. WO_3 = 0,324 Grm.

2. 0,745 Grm., auf dieselbe Weise behandelt, gab 0,478 WO_3.

3. 0,561 Grm., 15 Mal in Wasserstoff sublimirt, gab mit Wasser zersetzt 0,355 WO_3 und 1,115 AgCl.

	Berechnet.	Gefunden. 1.	2.	3.
W	= 50,90	50,40	50,89	50,19
Cl	= 49,10	—	—	49,16
	100,00			99,35

Die *Eigenschaften* der Verbindung sind in der Ha
sache schon angegeben. Die Farbe ähnelt der des Su
chlorides, ist aber dunkler schwarzgrau ohne die viol
Nüance. Schmilzt und verflüchtigt sich bedeutend sch
riger als das Superchlorid; Farbe des Gases *grün*
Krystallisirt sehr leicht in glänzenden, schwärzlichen
deln und erstarrt auch nach dem Schmelzen hübsch k
stallinisch. Decrepitirt nicht beim Erkalten.

Mit *Wasser* zersetzt sich das Superchloridchlorid aug
blicklich mit hörbarem Zischen und bedeutender Wär
entwickelung unter Abscheidung eines blauschwar
Oxydes, während die Flüssigkeit eine intensiv grünge
Farbe annimmt, die sich erst nach geraumer Zeit, schnel
jedoch beim Erhitzen, unter Absatz einer grünlichen F
lung verliert. Kochende Salpetersäure scheidet dan
bald gelbe Wolframsäure aus. Durch Ammoniak wird
gewöhnlicher Temperatur Nichts gefällt, wohl aber be
Kochen.

Alkalien bringen überhaupt dieselben Erscheinu
hervor, nur wo möglich noch schneller und intensive

Ebenso *Chlorwasserstoffsäure*, womit das abge
dene Oxyd beliebig lange gekocht werden kann, oh
dunkle Farbe zu verlieren. Es wird aber dabei d
sung viel gesättigter als mit blossem Wasser, was
aus der beinahe undurchsichtig schwarzgelben Far
Flüssigkeit erhellt. Alkalien fällen auch sogleich e
braunes Oxyd, dem Molybdänoxydhydrat ziemlich

Auch bei wiederholtem Sublimiren in Koh
scheint das Superchlorid Chlor zu verlieren,
theilweis in Superchloridchlorid überzugehen. An
habe ich vergebens versucht, durch andere R
mittel als Wasserstoff eine noch niedrigere Ch
dung zu erzielen. Kupfer, Silber, sogar Mol
setzen beim Glühen das Superchlorid ebenfalls
dung von W_2Cl_6, wenn nicht die Reaction bis
ständigen Reduciren des Metalls getrieben wir
sches Wolfram übt auf das Superchlorid keine

Es lässt sich also das Zweifach-Chlorwolfram wahrscheinlich gar nicht darstellen.

Es ist mir noch übrig, über die *Analyse der Wolframchloride* einige Worte zu sagen. H. Rose sagt in seinem Handbuche der analytischen Chemie: „Die Trennung der Wolframsäure von der Chlorwasserstoffsäure sei so schwierig, dass man sich begnügen müsse, blos die Wolframsäure zu bestimmen." (Setzt man zur ammoniakalischen Lösung Salpetersäure, so wird, wie ich selbst gefunden habe, Wolframsäure gelöst, bis zu 20 p.C. und darüber; Silbersalz fällt ein Gemenge von AgCl und AgO, WO_3 u. s. w.) „Die Untersuchung von keiner Chlorverbindung ist daher ohne Zweifel so schwierig, wie die des Chlorwolframs, weil noch keine Methode bekannt ist, die Chlorwasserstoffsäure von der Wolframsäure zu trennen." Rose macht daher den Vorschlag, die Verbindung wiederholt mit Wasser zu destilliren, bis das Destillat nicht mehr von Silbersalz getrübt werde.

Nach erlangter genauerer Kenntniss der verschiedenen Wolframchloride lässt sich indess die Analyse mit genügender Genauigkeit ganz bequem ausführen. Man zersetze durch Wasser und lasse nur die *Zeit* bewirken, was auf andere Weise kaum zu bewirken ist. Die Oxychloride, die augenblicklich und vollständig durch Wasser zersetzt werden, bieten die einzige Unannehmlichkeit dar, dass beim Waschen die Wolframsäure zuletzt milchig durchs Filter geht; lässt man aber die trübe Flüssigkeit eine Zeit lang ruhig stehen, so setzt sich die Säure in leicht filtrirbarer Form ab. Schwieriger ist es bei dem Superchloride, das sich sehr langsam aber doch nach Verlauf einiger Tage zersetzt; am schwierigsten bei dem Superchloridchlorid, das zum Theil eine wirkliche Lösung giebt. Man hat aber auch hier nun eine längere Zeit die Flüssigkeit sich selbst zu überlassen. Z. B. bei der Analyse 3 des Superchloridchlorides gab das sogleich gefällte, sorgfältig ausgesüsste Oxyd beim Glühen 0,261 WO_3 oder 46,51 p.C. W; ferner die Flüssigkeit nach vier Tagen, als die Farbe

gänzlich verschwunden war, einen Absatz entsprecher 0,026 WO_3 oder 3,68 p.C. W. Zusammen wurde also (halten 50,19 statt berechnet 50,90 p.C. W., und aus de Filtrate 49,16 statt 49,10 p.C. Cl.

Um schliesslich die im Vorigen mitgetheilten Resu tate kurz zusammenzufassen, existiren also 4 chlorhalti(Verbindungen des Wolframs, nämlich:

1) *Wolframsuperchlorid*, WCl_3, entsteht als letztes Pr duct der Einwirkung des Chlors, wo nicht Sauerstoff i vorwaltender Menge zugegen ist, so bei Anwendung vo metallischem Wolfram, Schwefelwolfram oder einem Ge menge von Wolframsäure und Kohle bei starker Glüh hitze. Schwarzgrau ins Violette; Gas rothgelb. Krystalli sirt undeutlich, decrepitirt beim Erkalten und wird vo Wasser sehr langsam zersetzt unter Bildung von Anfang gefärbter Wolframsäure.

2) *Wolframsuperchloridchlorid*, W_2Cl_5 (oder WCl_3+WCl entsteht wahrscheinlich in geringer Menge bei Darst lung der vorigen Verbindung, und wird durch deren I duction in Wasserstoff rein erhalten. Dunkler schw grau als diese; Farbe des Gases grüngelb. Sch schmelzbar; krystallisirt leicht, erstarrt ohne zu dec tiren und wird durch Wasser schnell zersetzt unter scheidung von schwarzblauem Oxyd.

3) *Wolframmonoxychlorid*, WCl_2O oder $2WCl_3+$ tritt immer als mittleres Product auf, wo neben ein das Superchlorid und die folgende Verbindung ent können, wird aber am besten aus Schwefelwolfra nassem Wege bereitet) oder Wolframsäure und Ko gelinderer Hitze dargestellt. Farbe schön roth; Ga roth; wie die vorigen schmelzbar; von allen am sten flüchtig; krystallisirt sehr gut in durchsche Nadeln und wird durch Wasser sogleich zu Wolfr zersetzt.

4) *Wolframbioxychlorid*, $WClO_2$ oder $WCl_3+2W($ sich, gleichzeitig mit 1 und 3, immer im ersten der Einwirkung, am reinsten aus Wolframoxy

lich, verdampft ohne zu schmelzen zum farblosen Gas. stallisirt in Schuppen und wird wie das vorhergehende ch Wasser zersetzt.

Ich habe schon beiläufig die einfache Zusammensetzung der Wolframoxychloride in Vergleich mit den sprechenden Molybdänverbindungen erwähnt. Die Zusammenstellung der sauerstofffreien Chloride des Molybdäns und Wolframs bietet ein grosses Interesse dar. Es zeigt sich nämlich, dass z. B. die beim Molybdän auftretenden Chlorverbindungen beim Wolfram ohne Ausnahme fehlen, und umgekehrt, indem jenes nur die niederen, dieses nur die höheren besitzt. Was also bei jenem fehlt wird so zu sagen von diesem supplirt. Stellt man aber beide zusammen, so ergiebt sich die schönste Reihe von einfachen Chlorverbindungen:

$$MoCl, Mo_2Cl_3, MoCl_2; W_2Cl_5, WCl_3.$$

Wie ich bei einer späteren Gelegenheit zu zeigen hoffe, scheint sich bei den Sauerstoffverbindungen des Molybdäns die erwähnte Reihe vollständig zu wiederholen.

Der Vollständigkeit wegen will ich ferner über die *Wolframbromide* in grösster Kürze meine Beobachtungen darlegen.

Bonnet, v. Borck und Riche haben über diesen Gegenstand Mittheilungen geliefert.

Bonnet kündigte 1837 (dies. Journ. X, 206) die Existenz zweier Wolframoxybromide, $W_2O_5 + W_2Br_5$ und $WO_3 + 2WBr_3$, an, ohne jedoch weder die Eigenschaften noch die Analyse zu beschreiben.

Die vollständig ausgeführte Untersuchung von Borck (cit. Abh.) lehrte uns zwei Wolframbromide kennen, der Zusammensetzung nach seinen Chlorverbindungen vollkommen entsprechend, also

$$WBr_2, W_2Br_5 \text{ und } WBr_3 + 2WO_3 (WBrO_2).$$

Riche (l. c.) giebt an, dass bei Einwirkung von Bromdampf auf metallisches Wolfram das Dreifach-Bromwolfram, WBr_3, entstehe, das aber in feuchter Luft oberflächlich zu violettem Oxybromid, WBr_2O, werde.

Meine Versuche haben das Folgende ergeben:

Das *Bromid* existirt eben so wenig wie das Chlorid. Was v. Borck dafür gehalten hat, ist ein der rothen Chlorverbindung entsprechendes *Oxybromid*, WBr_2O oder $2WBr_3 + WO_3$, das aber keine violette Farbe besitzt.

Das Hauptproduct bei Einwirkung von Bromdampf auf metallisches Wolfram, wobei gewöhnlich die vorige Verbindung gleichzeitig entsteht, ist das *Superbromidbromid*, W_2Br_5, wie es v. Borck richtig angiebt. Seine Eigenschaften stimmen auch mit den Angaben dieses Chemikers vollkommen überein.

Die ausgezeichnete Krystallisationsfähigkeit, die augenblickliche Zersetzung durch Wasser mit Zischen und Wärmeentwickelung unter Abscheidung von blauschwarzem Oxyd liessen nach der Analogie mit Wahrscheinlichkeit schliessen, dass hier nicht die höchste Bromverbindung, WBr_3, zu suchen sei. Die Analyse bestätigte auch vollkommen diese Annahme:

Anal. 1. 0,520 Grm. unmittelbar in den Tiegel genommen und mit Wasser zersetzt gab 0,205 WO_3.

2. 0,281 Grm. ebenso 0,113 WO_3.

	Berechn.	Gef. v. mir. 1.	2.	Mittel.	Gef. v. Borck. Mittel aus 4 Anal.
W	= 31,51	31,27	31,82	31,54	31,92
Br	= 68,49	—	—	—	67,33
	100,00				99,25

Dass sich hiernach das Brom gegen metallisches Wolfram anders verhält als das Chlor, indem sich hier W_2Br_5 dort WCl_3 bildet, kann um so weniger befremden, als auch das Molybdän ein ganz ähnliches Verhalten darbietet. Wirkt nämlich Chlorgas auf Molybdän ein, so bildet sich nur Zweifach-Chlormolybdän, $MoCl_2$, während bei Anwendung von Brom das Mo_2Br_3 und MoBr fast die einzigen Producte ausmachen.

Die Erklärung dieses Verhaltens ist ganz einfach darin zu suchen, dass zum Einwirken des Broms eine grössere Hitze von nöthen ist, die nur die niederen Verbindungen unzersetzt aushalten können.

Möglicherweise liesse sich das *Wolframsuperbromid* darstellen, indem man bei gelinder Hitze überschüssiges Bromgas über das W_2Br_5 leitete.

Aus den Eigenschaften des *Bromides* von Borck sich mit Wasser sogleich in Wolframsäure zu zersetzen („sogar in der Luft werden die schwarzen Nadeln nach einer halben Minute ganz schwefelgelb"), ergiebt sich auch seine Zusammensetzung. Wegen der schwierigen Reindarstellung des Präparates (um diese zu erreichen habe ich die Versuche nicht hinreichend variirt) gaben die Analysen wenig befriedigende Resultate, doch jedenfalls genug, um die Formel WBr_2O zu rechtfertigen:

1) 0,257 Grm., erhalten als Nebenproduct bei Darstellung des W_2Br_5, gab 0,257 WO_3.

2. 0,129 Grm., durch Zersetzung des Bioxybromides in Wasserstoff bereitet, gab 0,060 WO_3.

	Berechnet.	Gef. von mir. 1.	Gef. von mir. 2.	Gef. v. Borck.
W	35,38	37,54	36,78	37,47
Br	61,54	—	—	62,13
O	3,08	—	—	—
	100,00			

Allerdings scheinen diese Resultate vielmehr für die Formel des Bromides zu sprechen, die berechnet 36,53 W und 63,47 Br giebt. Der Ueberschuss von Wolfram lässt sich aber theils aus einem Gehalt an dem ziemlich gleichflüchtigen Bioxychloride, theils und besonders aus beigemischter, fein zertheilter Wolframsäure, deren Entsehung beim Sublimiren der gemengten Oxybromide kaum zu vermeiden ist. Es stimmt dieses mit dem von Borck gefundenen hohen Chlorgehalt schlecht zusammen. Eine Analyse aber, wo von einer so äusserst leicht zersetzbaren Substanz nur die geringe Menge von 0,0427 Grm. in Arbeit genommen wurde, wo also beim Wägen des Bromammoniums, in welcher Form das Brom bestimmt wurde, ein z. B. durch hygroskopische Feuchtigkeit veranlasster Fehler auf ein einziges Milligram einen Ueberschuss von beinahe 2 p.C. Brom (gerade was die beiden Formeln unterscheidet) mit sich führen musste, kann allerdings keinen besonderen Anspruch auf Zuverlässigkeit machen, wenig-

[redacted]

stens nicht um eine Ansicht zu begründen, die gegen jede übrige Erfahrung in geradem Widerspruch steht.

Zu den das *Bioxybromid*, $WBr_3 + 2WO_3$, betreffenden Angaben habe ich nichts hinzuzufügen. Es ist schon oben (bei Anal. 2 des WBr_2O) angedeutet worden, dass diese Verbindung ganz wie das entsprechende Chlorwolfram bei rascher Erhitzung in Wolframsäure und Bromoxybromid zerfällt, nach der Formel:

$$2WBrO_2 = WO_3 + WBr_2O.$$

Ich will schliesslich auch hier die Resultate meiner Arbeit bezüglich der Bromverbindungen kurz zusammenfassen.

Es sind mir bis jetzt *drei Wolframbromide* bekannt:

1) *Wolframsuperbromidbromid*, W_2Br_5, bildet sich direct bei Einwirkung des Broms auf Wolframmetall. Farbe schwarz, Gas dunkelpurpurbraun, krystallisirt leicht in deutlichen Nadeln. Zerfällt sogleich mit Wasser unter Absetzung schwarzen Oxydes.

2) *Wolframmonoxybromid*, WBr_2O oder $2WBr_3 + WO_3$, entsteht überhaupt unter denselben Verhältnissen wie das WCl_2O. Die Farbe der vorigen Verbindung sehr ähnlich, nur lichter schwarzbraun. Gas braunroth. Krystallisirt gewöhnlich in wolligen Nadeln, liefert mit Wasser Wolframsäure.

3) *Wolframbioxybromid*, $WBrO_2$ oder $WBr_3 + 2WO_3$. Bildung vergl. $WClO_2$. Gewöhnlich messinggelbe oder musivgoldähnliche Krystallschuppen; nicht schmelzbar, mit Wasser Säure gebend.

Die Existenz des *Superbromides*, WBr_3, ist nicht zu bezweifeln. Das Oxybromid von Bonnet, $WBr_5 + W_2O_3$, gar keine Wahrscheinlichkeit.

XLVIII.

Ueber die Bromverbindungen des Molybdäns.

Von

C. W. Blomstrand.

Die vorstehende Abhandlung giebt mir die Veranlassung, meine schon vor längerer Zeit gemachten Beobachtungen über die Molybdänbromide zu veröffentlichen, gewissermaassen zur Ergänzung des früher (dies. Journ. LXXI, 449) über die Chlorverbindungen dieses Metalls Mitgetheilten.

So viel mir bekannt ist, liegt über diesen Gegenstand bis jetzt keine einzige Angabe vor, mit Ausnahme des in früheren Aufsätzen von mir selbst beiläufig Angeführten. Es sind aber diese Verbindungen nicht ohne Interesse.

Das ungemein verwickelte Verhalten des Chlors gegen Molybdän findet sich bei weitem nicht beim Brom wieder. Von den 7 verschiedenen Chlorverbindungen haben nur 4 auf der Bromseite ihre Vertreter, nämlich ausser den drei sauerstofffreien Verbindungen das einzige, dem von alters her bekannten $MoClO_2$ entsprechende Oxybromid.

Es lässt sich die Existenz von mehreren Oxybromiden allerdings nicht unbedingt leugnen; aber wenigstens sind ihre Eigenschaften sehr undeutlich ausgesprochen und sie treten immer höchst untergeordnet und nicht in bestimmbarer Menge auf.

Die somit viel einfachere Beziehung des Broms zum fraglichen Metall findet in den schwächeren Verwandtschaften dieses Salzbildners ihre ungezwungene Erklärung, indem die complicirteren Verbindungen ihrer Zersetzbarkeit wegen den einfacheren und desshalb beständigeren weichen müssen, ein Verhalten, das noch deutlicher an den sauerstofffreien Verbindungen hervortritt. Während z. B. das Chlorid starke Glühhitze zur vollständigen Zersetzung verlangt, lässt sich das Bromid seiner

Unbeständigkeit wegen kaum darstellen, was aber and seits natürlich veranlasst, dass die niedrigsten Brom bindungen viel leichter erhalten werden als die ents chenden Chloride. Das Bromür bildet sich sogar d bei Einwirkung des Broms auf metallisches Molyb während die beschwerlichsten Umwege eingeschlagen den müssen, um das Chlorür zu erzielen.

Diese allgemeinen Bemerkungen vorausgeschickt, g ich zur näheren Beschreibung über.

Molybdänbromid, $MoBr_2$.

Diese Verbindung besitzt im Wesentlichen die Ei schaften, welche bei der Kenntniss des Chlorides Voraus zu erwarten sind.

Der Bromdampf wirkt auf metallisches Molybdän minder energisch ein als das Chlor, und eine bedeute Hitze ist nöthig, nicht nur zur Einleitung, sondern a zur Fortsetzung der Reaction, die ganz ohne Erglü vor sich geht. Nach Entfernung des anfangs auftreten Oxybromides setzt sich bald ein reichliches graugrü Sublimat von Sesquibromür dicht an der erhitzten St ab, während sich das Metall sogleich gelbroth färbt schliesslich in der ganzen auch bei fortgesetzter Erhitz rückständigen nicht unbeträchtlichen Masse zum gelblic Bromür übergeht. Einzelne schwarze Nadeln, die th weiter entfernt als die Hauptmasse des schwerflüchti Sesquibromürs, von dem sie durch dunklere Farbe schärfere Ausbildung sich unterscheiden lassen, th bei sehr schwachem Gasstrome im Raume zwischen d erhitzten Metall und der einmündenden Gasleitungsrö auftreten, sind die alleinigen Merkmale, dass wirklich Bromid gleichzeitig entsteht.

Ich habe die Versuche vielfach variirt, bei versc dener Hitze und Stärke des Gasstromes, bei reinem mit Kohlensäure vermengtem Bromdampf u. s. w. gearb tet, aber niemals eine namhafte Menge von Bromid halten können. Die Erscheinungen bei der directen wirkung bleiben sich in der Hauptsache immer ähnl und andererseits können die schon gebildeten nied

Verbindungen beliebig in Bromdampf erhitzt werden, ohne zu Bromid überzugehen.

Weil also die Temperaturen, wobei sich das Molybdänbromid bildet und wiederum zersetzt, so nahe an einanderliegen, dass ein Ueberschreiten des rechten Hitzegrades kaum zu vermeiden ist, liess sich andererseits eine Reinigung der gewonnenen Substanz von fremden Beimengungen durch erneutes Sublimiren ebenso wenig ausführen. Ich suchte desshalb, da die gewöhnliche Methode der Analyse von ähnlichen Substanzen (Wägen im abgeschnittenen Röhrchen) nicht anwendbar war, die einzelnen Krystallbüschel des Bromides aus der Röhre herauszunehmen, um im Tiegel deren Gewicht zu bestimmen. Die Substanz zerfloss aber in der Luft, ehe ich die Wägung ausführen konnte, und auch auf diese Weise war an eine zuverlässige Analyse gar nicht zu denken.

Die zum Theil schon angegebenen Eigenschaften der Verbindung lassen indessen keinem Zweifel Raum, dass die dem $MoCl_2$ entsprechende Formel $MoBr_2$ ihre wahre Zusammensetzung ausdrückt.

Das Bromid bildet glänzende, rein schwarze, scharfe Nadeln; schmelzbar und mit braunrothem Dampf flüchtig, was aber wegen der leichten Zersetzbarkeit sich nur mit Schwierigkeit beobachten lässt. Zerfliesst in der Luft zur schwarzen Flüssigkeit und giebt mit Wasser eine gelbbraune Lösung, aus der Alkalien rostgelbes Oxydhydrat fällen. Zerfällt leicht beim Erhitzen in Sesquibromür und freies Brom: $2MoBr_2 = Mo_2Br_3 + Br$.

Molybdänsesquibromür, Mo_2Br_3.

Wo immer das Bromid zu erwarten wäre, bildet sich diese überhaupt von allen am leichtesten zu erhaltende Verbindung, somit nicht nur beim Ueberleiten von Bromdampf über metallisches Molybdän, sondern auch bei Anwendung von einem Gemenge von Molybdänoxyd und Kohle. Stellt man aus dem letzteren Materiale das Chlorid dar, so ist gutes Kohlenfeuer nöthig, um die sonst beinahe ausschliessliche Bildung der leichtflüchtigen (braunen und grünen) Oxychloride zu vermeiden. Hier aber tritt schon

bei der Hitze einer einfachen Spirituslampe sogar das Sesquibromür als Hauptproduct auf, ohne dass die Entstehung von Oxybromid besondere Unannehmlichkeiten veranlasst.

Das zum Darstellen des Chlorides vortheilhafteste Material, das Zweifach-Schwefelmolybdän kann indessen zur Bereitung des Sesquibromürs nicht angewandt werden, weil es von Brom kaum angegriffen wird.

Die Farbe des Sesquibromür ist schwärzlich grün, während, wie bekannt, die entsprechende Chlorverbindung eine rein kupferrothe Farbe besitzt. Es tritt selten in gesondert ausgebildeten, kürzeren Krystallnadeln auf, sondern meistens in zähen, dicht zusammengefilzten Massen aus haarfeinen, in einander gewebten langen Nadeln, gewissen Varietäten von Asbest, die Weichheit ausgenommen, täuschend ähnlich. Gewöhnlich wird die Sublimationsröhre, wenn auch von grösstem Kaliber, dadurch zuletzt gänzlich verstopft, so dass die verstopfende Masse weder Gasen noch Flüssigkeiten den Durchgang gestattet und nur mit bedeutender Kraftanstrengung herausgepresst werden kann. Eine Umsublimirung der Verbindung ist wegen der grossen Schwerflüchtigkeit kaum ausführbar. Bei starker Glühhitze zerfällt sie überdem in Bromür und freies Brom, das aber wahrscheinlich aus dem im ersten Stadium neben Bromür entstehenden und sogleich sich zersetzenden Bromid herrühren möchte, etwa nach den Formeln:

1) $Mo_2Br_3 = MoBr + MoBr_2$,

2) $2MoBr_2 = Mo_2Br_3 + Br$ u. s. w.

Uebrigens zeichnet sich das Sesquibromür durch grosse Beständigkeit aus. Von Wasser wird es sogar nicht benetzt, geschweige denn wirklich gelöst. W[illegible] man den filzartig zusammengeballten Klumpen ins Wa[illegible] so schwimmt er wie ein Kork auf der Oberfläche und [illegible] scheint aus dem Wasser genommen beinahe so troc[illegible] wie vorher. Weder von kochender Chlorwasserstoff[illegible] wird es merkbar angegriffen, noch von verdünnter S[illegible] tersäure bei gewöhnlicher Temperatur. Verdünnte [illegible]

lien wirken auch langsam ein, scheiden aber beim Kochen schwarzes Hydrat unter vollständiger Zersetzung ab.

Die früher von mir aufgestellte Formel für das rothe sogenannte Molybdänchlorür wird durch die Analyse der fraglichen Bromverbindung weiter bestätigt:

Anal. 1. 0,332 Grm., durch kaustisches Natron zersetzt, gaben 0,555 AgBr.

2. 0,222 Grm., mit kohlensaurem Natronkali geschmolzen, gaben 0,377 AgBr.

	Berechnet.	Gefunden. 1.	2.
Mo	= 27,71	—	—
Br	= 72,29	71,14	72,26
	100,00		

Molybdänbromür, $MoBr(Mo_3Br_2, Br)$,

bildet sich, wie schon angeführt, theils beim Glühen des Sesquibromürs, theils direct aus Metall bei Hinüberleiten von Brom.

Es ist im letzteren Fall zu suchen in der auch bei stärkster Hitze nicht zu verflüchtigenden, gelblichroth gefärbten, zusammengebackenen Masse, die je nach der verschiedenen Wärme, der Verdünnung des Bromdampfs u. s. w. in grösserer oder geringerer Menge an der Stelle des Metalls zurückbleibt.

Zur Reinigung wird die Substanz mit Wasser behandelt, wobei sie in feines Pulver zergeht. Die etwa noch vorhandenen Metalltheilchen lassen sich somit durch Schlämmen absondern.

Analyse. 0,2475 Grm. geschlämmte Substanz in einer Kugelröhre über Kohlensäure bei 100° getrocknet wurde mit kohlensaurem Natronkali geschmolzen. Die klare Lösung mit Salpetersäure sauer gemacht, mit Ammoniak in Ueberschuss versetzt und mit Schwefelwasserstoff gesättigt. MoS_3 bei 100° getrocknet = 0,276 Grm. Davon 0,266 Grm. in Wasserstoff geglüht = 0,165 MoS_2, enthält 0,0973 Mo. Also Rest 0,010 MoS_2, enthält 0,0037 Mo; insgesammt 0,101 Grm. Mo. Die rückständige Lösung gab mit Silbersalz 0,398 AgBr.

	Berechnet.	Gefunden.
Mo	= 36,55	36,79
Br	= 63,45	61,70
	100,00	98,49

Es ging geraume Zeit vorüber, ehe ich die Natur dieser sonderbaren Substanz ausfindig machte späteren Erfahrungen über diese Verbindung, du bald folgende Entdeckung des Chlorürs bereicher schon früher (dies. Journ. LXXVIII, 83) in einer / lung „über unorganische Haloidverbindungen, die s Radicale verhalten“, in ihren Hauptzügen besond(getheilt.

Im übrigen auf die citirte Abhandlung verv will ich nur der Vollständigkeit wegen das Folge sonders herausheben.

Es lassen sich die Reactionen des Molybdänl nur durch die Annahme eines selbstständigen, zus gesetzten Radicales, Mo_3Br_2, *Bromomolybdän*, genüg klären. Ich setze also das Molybdänbromür gleich Mo *Bromomolybdänbromid.*

In Wasser und Säuren überhaupt unlöslich, l die Substanz sehr leicht in kochenden, verdünnte lien. Die rein gelbe Lösung enthält das *Bromom oxyd* an Alkali gebunden:

$$Mo_3Br_2, Br + 2KO, HO = KBr + KO, Mo_3Br_2, O$$

Wird diese Lösung sich selbst überlassen, s tallisirt allmählich das Oxydhydrat, $Mo_3Br_2, O + 9$] glänzend gelbrothen Kryställchen aus. Beim Sätti(Kohlensäure (oder Essigsäure) wird das Hydrat M $+ 3HO$ amorph ausgefällt.

Dieses Hydrat löst sich in starken Sauerstoi geht aber äusserst leicht zur unlöslichen Modificatic

Wird die alkalische Lösung mit Wasserstoffsäu handelt, so fällt die *Haloidverbindung* bald unlöslich au

$$KO, Mo_3Br_2, O + 2HCl + HO = HCl + Mo_3Br_2, Cl +$$

bei den schwächeren Säuren gewöhnlich mit *basisc sem* vermengt.

Concentrirte Alkalien bewirken eine vollständi setzung des Bromürs, z. B.:

$$Mo_3Br_2, Br + 3KO, HO = 3KBr + 3MoO, HO,$$

wie ich bis auf Weiteres dieses niedrigste Molybdänoxyd am einfachsten bezeichne.

4) *Molybdänbioxybromid*, $MoBr_3 + 2MoO_3$ oder $MoBrO_2$.

Diese in allen Theilen dem Bioxychlorid von Rose entsprechende Verbindung wird auch auf gleiche Weise am vortheilhaftesten dargestellt, nämlich durch Hinüberleiten von Bromdampf über erhitztes Molybdänoxyd:

$$MoO_2 + Br = MoO_2Br.$$

Will man das Brom vermeiden, so lässt sich auch die Verbindung auf die Weise darstellen, dass man Molybdänsäure mit Borsäure oder Phosphorsäure zusammenschmilzt und nachher die zerriebene Masse mit Bromkalium erhitzt. Der Vorgang lässt sich ganz einfach erklären durch die Gleichung:

$$MoO_3 + BO_3 + KBr = KO, BO_3 + MoO_2Br.$$

Nur wenn sich die Substanz auf einer vorher erhitzten Stelle des Rohres langsam absetzt, tritt sie in mehr ausgebildeten Krystalltafeln auf; bei rascher Sublimirung in undeutlich krystallinischen Schuppen. Farbe schön gelbroth, mit eigenthümlichem Fettglanz. In freier Luft deliquescirt das Oxybromid und giebt mit Wasser sehr leicht eine farblose Lösung unter schwacher Wärmeentwickelung.

Anal. 1. 0,375 Grm., in Wasser gelöst und mit Salpetersäure sauer gemacht, gaben AgBr, mehrere Male mit Ammoniak und Salpetersäure behandelt = 0,492 Grm.

2. 0,713 Grm., auf dieselbe Weise behandelt, gaben 0,943 AgBr.

3. 0,165 Grm. Die Lösung mit Ammoniak versetzt und mit Schwefelwasserstoff übersättigt gaben 0,130 MoS_3. 0,122 Grm. davon in Wasserstoff geglüht gaben 0,084 MoS_2, enth. 0,0495 Mo. Rest 0,008 Grm., enthielt demnach 0,0033 Mo; also in Summa 0,0528 Mo. Die Lösung gab 0,216 AgBr.

	Berechnet.	Gefunden. 1.	2.	3.
Mo	= 32,42	—	—	32,00
Br	= 56,32	55,83	56,24	55,70
O	= 11,26	—	—	—
	100,00			

[redacted]

XLIX.

Die Oxydationsproducte der Fette u Säuren.

Die Mittheilungen von Wirz über diesen (s. dies. Journ. LXXIII, 263) haben A. E. Arp Untersuchungen veranlasst (Ann. d. Chem. u. I 143), da die Beschreibungen Wirz's über die ten der analysirten Säuren nicht den Eindruck Substanzen machten. Der Verf. ist denn auch zu dem Resultat gelangt, dass die Oxydat welche Laurent unter den Namen Lipinsä säure etc. beschrieben hat, mehr oder wenig Bernsteinsäure verunreinigte Säuren sind, u auch von den Wirz'schen Präparaten. Di der nicht geringen Anzahl Säuren von eina so grossen Schwierigkeiten verknüpft, dass d jetzt noch nicht zu befriedigendem Resultat sein scheint. Die Analysen über die isolirten deren Reinheit er überzeugt sein konnte, the wärtig noch nicht mit.

Die Methode, welche bei der vorliege suchung zur Trennung der verschiedenen S wendet wurde, beruhte wesentlich auf dere Löslichkeit in Aether und Wasser und der le mirbarkeit der Bernsteinsäure. Besonders b das Verhalten des geschmolzenen und fein Säuregemisches gegen kalten Aether.

Ueber die Lipinsäure scheint kein Zwei lässlich, dass sie eine etwas unreine Bernst damit stimmt ihr Schmelzpunkt (nahe 180°), keit ihres sauren Ammoniaksalzes durch Kup Sublimirbarkeit bei 100° und selbst Wir (47,4 C und 5,1 H) nähert sich der Zusamme wasserfreien Bernsteinsäure (48 C, 4 H) m Zahlen, welche derselbe in seinen 4 Analyse säure erhielt, unter einander. Dasselbe gilt

genannten Pimelin- und Adipinsäure, wovon der Verf. aus mehreren Portionen die Sublimate gesammelt und mit der Bernsteinsäure identisch befunden hat.

Das Material zur Oxydation war die Oelsäure des sogenannten Stearinöls, welche an Kali gebunden, durch Salzsäure wieder ausgeschieden, gewaschen und durch Abkühlen von den festen Säure einigermaassen befreit wurde. Die Oxydation wurde nach Laurent vollführt.

Die eingedampfte gelbe Lösung gab zuerst ein körniges Pulver, welches nach mehrmaliger Krystallisation aus kochendem Wasser den Schmelzpunkt 127° besass und für Korksäure gelten musste. Sie ist aber noch verunreinigt und die äussere Gestalt der reinen Korksäure ist eine ganz andere, als man bisher annahm. Wenn man die geschmolzene Substanz pulvert und einige Male mit kaltem Wasser behandelt, so zieht dieser einen Theil aus und und der Rückstand liefert, aus heissem Wasser krystallisirt, zolllange, spröde Nadeln der Korksäure von 145° Schmelzpunkt, die nur schwer in Wasser und Aether, leicht in Weingeist sich lösen und daraus in sternförmigen Gruppen sich ausscheiden. — Die von Aether ausgezogene Säure ist vermuthlich Azelainsäure.

Die zweite Krystallisation der Hauptmutterlauge lieferte ebenfalls ein körniges Pulver, welches dem ersten sehr ähnlich war, aber schon unter 100° schmolz. Es wurde in Weingeist gelöst, daraus mit Wasser niedergeschlagen und mit lauwarmem Wasser behandelt. Dabei blieb ein gelbliches Oel zurück und die Lösung gab farblose durchsichtige Krystallblätter von 103° Schmelzpunkt, welcher auch nach Umkrystallisiren aus Aether so blieb. Sie sind fettig, schwer in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich und scheinen Azelainsäure zu sein. Die Waschwässer davon, für sich verdampft, gaben eine Anzahl Krystallanschüsse, die mit Ausnahme eines einzigen (der Bernsteinsäure war) in einen schwerer und einen leichter schmelzbaren Theil vereinigt und für sich der Sublimation unterworfen wurden. Der erstere gab wenig, der zweite gar keine Bernsteinsäure. Jeder für sich in Wasser gelöst, mit Thierkohle entfärbt, zur Trockne ge-

bracht und geschmolzen, wurde nun mit Aether behandelt, welcher das Meiste löste. Die unlöslichen Rückstände nahm man in Wasser auf und erhielt aus dem des ersteren Theiles schöne Krystalle von Korksäure, aus dem des zweiten eine körnige bei 140° schmelzende Krystallmasse, welche wahrscheinlich aus Korksäure bestand, verunreinigt mit der in Aether leicht löslichen Säure. Diese stellt ein feines Pulver dar, welches bei 90° schmilzt und in Wasser leicht löslich ist.

Die dritte Krystallisation der Hauptmutterlauge gab eine stark saure Körnermasse, die von dem öligen Körper begleitet war. Mit eiskaltem Wasser gewaschen, getrocknet und erhitzt, stiess er ein reichliches Sublimat von Bernsteinsäure aus. Da aber hierbei Verkohlung drohte, so löste man den Rückstand in kochendem Wasser unter Zusatz von Thierkohle, trocknete das Filtrat ein, schmolz den Rückstand, löste in Wasser und schüttelte mit Aether. Sowohl die ätherische, als die wässrige Lösung wurden eingetrocknet, die Masse von neuem sublimirt und mit dieser Operation so lange fortgefahren, bis alle Bernsteinsäure entfernt war. Hierauf löste man beide Rückstände, jeden für sich, in Wasser, entfärbte durch Thierkohle, dampfte ein, schmolz und extrahirte das feine Pulver mit kaltem Aether. Der Rückstand, welcher hierbei von der wässrigen Lösung geblieben war, gab aus heissem Wasser blättrige, glänzende, spröde, bei 155° schmelzende Krystalle, die der Oxypyrolsäure (s. d. Journ. LXVI, 371) ähnlich, aber wahrscheinlich eine besondere Säure sind. — Der Rückstand von der ätherischen Lösung, welcher nach der Extraction mit Aether hinterblieben war, gab aus wässriger Lösung eine weiche Krystallisation mit den Eigenschaften der Adipinsäure, aber bei erneutem Schmelzen und Behandeln mit Aether hinterliess er nichts anderes, als die aus Wasser in grossen Blättern anschiessende besondere Säure, die der Oxypyrolsäure ähnlich. — Was der Aether aus beiden Theilen gezogen hatte, war eine in Körnern abgesetzte Substanz.

Die vierte Krystallisation der Hauptmutterlauge lieferte eine mit viel Oel verunreinigte Masse, die nach Abspülen

kaltem Wasser und Behandeln wie im vorigen Falle, viel Bernsteinsäure, körnige in Aether lösliche Säuren und nur sehr wenig der besonderen blättrigen Säure gab.

Die letzte schmierige Masse enthielt viel schwefelsaures Kali und Chlorkalium, welche durch Aether-Weingeist gefällt wurden, und ausserdem freie Schwefelsäure, welche vielleicht die Ursache von der angeblichen leichten Aetherificirbarkeit der Pimelin- und Adipinsäure ist. Sonst fand sich fast nichts vor als Bernsteinsäure und gelbes Oel.

Alle im Laufe der Untersuchung erhaltenen Aetherextracte gaben körnige Krystalle zwischen 105 und 140° Schmelzpunkt. Aus ihnen insgesammt wurde zuerst die Bernsteinsäure entfernt, dann successiv drei Aetherlösungen erhalten und ein in Aether unlöslicher Rückstand, in welchem sich wieder die oben angeführte besondere grossblättrige Säure vorfand. Die erste der drei Aetherlösungen enthielt eine pulverige, bei 90° schmelzende, wahrscheinlich mit der schon früher erwähnten identischen Säure. Die zweite gab bei der Destillation ein krystallinisch erstarrendes Oel, welches aus wässriger Lösung Körner von 135° Schmelzpunkt absetzte. Eben so verhielt sich der Rückstand in der Retorte und die aus der dritten Aetherlösung sich ausscheidende Säure. Die kleinen harten Körner von 135° Schmelzpunkt scheinen der Pimelinsäure nahe zu stehen.

Die früheren Angaben des Verf. (s. dies. Journ. LXVI, 371), dass die Oxypyrolsäure bald körnig bald blättrig krystallisire ist irrig. Vielmehr verwandeln sich die Körner leicht durch Salpetersäure in die Blätter, und es waren zwei verschiedene Säuren, welche der Verf. früher unter den Händen gehabt. Wirz's Annahme, dass des Verf. Oxypyrolsäure nichts als Pimelinsäure sei, ist nicht hinlänglich erwiesen, denn die Pimelinsäure scheint jener Umwandlung durch Salpetersäure nicht unterworfen zu sein. Immerhin stimmt die körnige Oxypyrolsäure mit Wirz's Pimelinsäure in der Zusammensetzung gut überein, nur legt der Verf. seiner eigenen Analyse keine besondere Glaubwürdigkeit bei.

[redacted]

L.

Ueber Azobenzol und Benzid

Einen Beitrag zur Kenntniss dieser Körpe
Hofmann geliefert (Ann. d. Chem. u. Pharm.

Die Formel, welche Mitscherlich dem
gab, $C_{12}H_5N$, haben schon Gerhardt und La
doppelt, obwohl in der blossen Darstellung
Nitroverbindungen kein hinlänglicher Grund
Inzwischen hat der Verf. durch seine ge
Untersuchungen sich dieser Ansicht anzuschli
gen gefunden. Er hat zunächst die Dampfdich
und dieselbe = 6,50 gefunden, was mit der Vo
einer Verdichtung auf 4 Vol. in 1 Vol. der
Substanz zu der Formel $C_{24}H_{10}N_2$ führt, deren
berechnet = 6,12 ist. Der Siedepunkt dieses
293° C., nicht, wie Mitscherlich angiebt,
scheinlich ein Druckfehler).

Wenn aber das Aequivalent des Azobenz
ist, so muss auch das des Benzidins, $C_{12}H_6N$,
gross sein, denn diese Base bildet sich durc
des Azobenzols und dieses entsteht aus jene
petrige Säure, so dass die enge Beziehung
zu verkennen ist.

Der Verf. hat nun weitere Versuche ang
die Classe der Basen zu ermitteln, zu denen d
$C_{24}H_{12}N_2$, gehört, und ist zu dem Schluss gela
ein Diamin sei, in welchem noch 4 Atome

ausgewechselt werden können, also die Forn

besitzt. Dieses hat er durch Aethylirungen d

Wenn Benzidin in alkoholischer Lösung
bei 100° behandelt wird, so erhält man beim
der Lösung ein krystallinisches Jodür, $\begin{matrix}C_{24}H_{12}\\(C_4H_5)_2\end{matrix}$
welchem Ammoniak eine dem Benzidin ähnli
sirte Base fällt. Diese schmilzt bei 65° C.,

und besteht aus $C_{24}H_{10}(C_4H_5)_2N_2$, ist also *Diäthyl-*
ı. Sie liefert schön krystallisirbare Salze, und ihr
doppelsalz, welches schwer löslich ist, besteht aus
$_2N_2Cl_2 + 2.PtCl_2$.

Vird das Diäthylbenzidin mit Jodäthyl behandelt, so
t man grosse vierseitige Tafeln des Jodürs $C_{40}H_{30}N_2J_2$,
ıe in wässriger Lösung durch Ammoniak zersetzt
en und die neue Base, das *Teträthylbenzidin* abschei-
Diese Base gleicht äusserlich den beiden vorigen,
ilzt bei 85° C., erstarrt bei 80°, giebt ebenfalls schön
tallisirbare Salze, darunter das salzsaure Platindoppel-
aus $C_{40}H_{30}N_2Cl_2 + 2PtCl_2$ besteht.

Weitere Einwirkung des Jodäthyls auf das Teträthyl-
idin lässt sich nur schwer bewerkstelligen, dagegen
t das Jodmethyl sehr kräftig auf die Base ein. Nach
er Digestion erhält man schöne Krystalle des Jodürs
$_{34}N_2J_2$, welche in absolutem Alkohol schwer, in Wein-
t etwas besser, in heissem Wasser leicht sich lösen
daraus in langen Nadeln wieder anschiessen. Ammo-
fällt die Lösung nicht, aber Silberoxyd zersetzt sie
iner stark alkalischen Flüssigkeit, die mit Säuren sehr
n krystallisirbare Salze liefert. Das Platindoppelsalz
eht aus $C_{40}H_{34}N_2Cl_2 + 2.PtCl_2$.

Die vorstehenden Thatsachen lassen keinen Zweifel
g, dass das Benzidin nach der üblichen Bezeichnungs-
e Hofmann's ein primäres Diamin sei, in welchem
Atomgruppe $C_{24}H_8$ 2 Aeq. Wasser des Doppelammo-
s substituirt, und die abgeleiteten Verbindungen ent-
en die übrigen 4 Aeq. Wasserstoff, durch Aethyl resp.
hyl ersetzt. Die Formeln sind demnach:

$$\left.\begin{matrix} C_{24}H_8 \\ H_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2 \text{ Benzidin.}$$

$$\left.\begin{matrix} C_{24}H_8 \\ (C_4H_5)_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2 \text{ Diäthylbenzidin.}$$

$$\left.\begin{matrix} C_{24}H_8 \\ (C_4H_5)_2 \\ (C_4H_5)_2 \end{matrix}\right\} N_2 \text{ Teträthylbenzidin.}$$

[redacted]

$\left.\begin{matrix} C_{24}H_8 \\ H_2 \\ H_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2J_2$ Benzidinjodür.

$\left.\begin{matrix} C_{24}H_8 \\ (C_4H_5)_2 \\ H_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2J_2$ Diäthylbenzidinjodür.

$\left.\begin{matrix} C_{24}H_8 \\ (C_4H_5)_2 \\ (C_4H_5)_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2J_2$ Tetraäthylbenzidinjodür.

$\left.\begin{matrix} C_{24}H_8 \\ (C_4H_5)_2 \\ (C_4H_5)_2 \\ (C_2H_3)_2 \end{matrix}\right\} N_2J_2$ Bimethyltetraäthylbenzidinjodi

---

LI.

Ueber das Benzil.

Von

N. Zinin.

(Bullet. de l'Acad. imp. des sciences de St. Petersbourg.)

Es ist bekannt, dass das Benzoin sich unter de flusse oxydirender Substanzen (z. B. Chlor und Sa säure) leicht in Benzil verwandelt, indem es Was verliert; es ist diess eine reine Reaction, welche na Gleichung $C_{14}H_{12}O_2 - H_2 = C_{14}H_{10}O_2$ vor sich geht.

Ich habe nun gefunden, dass auch die Wiede gung des Benzoins aus dem Benzil sehr leicht v geht; auch dabei findet eine reine Reaction statt, es sich keine Nebenproducte und man erhält eine der wendeten Menge Benzil nach obiger Gleichung e chende Menge Benzoin.

Das Benzil löst sich ziemlich leicht in starker säure auf, und der Process der Umwandlung geht

ser Lösung mit Hülfe metallischen Eisens leicht vor sich. Auf 1 Theil Benzil in 6 Theilen Essigsäure von 1,065 spec. Gew. gelöst nimmt man 1 bis 2 Theile Eisen, und kocht so lange, bis die Flüssigkeit durch die sich in ihr bildenden feinen weissen Nadeln von Benzoin beinahe gesteht; dann hat man nur nöthig, die breiartige Masse von dem rückständigen Eisen abzugiessen, nach dem Erkalten das Ausgeschiedene mit Wasser auszuwaschen und aus Alkohol umzukrystallisiren, um ganz reines Benzoin mit allen seinen Eigenschaften zu haben, durch welche es leicht ist sich zu überzeugen, dass man es nicht mit irgend einem anderen Körper zu thun hat.

Benzil giebt in alkoholischer Lösung bei der Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure und Zink ebenfalls sehr leicht Benzoin. Als ich 1 Th. Benzil in 4 Th. heissen 85proc. Alkohols löste, dieser Lösung zuerst ungefähr einen Theil granulirtes Zink, dann aber allmählich in kleinen Mengen einen Theil starke Chlorwasserstoffsäure zusetzte und erhitzte, erhielt ich, wenn die Reaction nicht zu weit geführt worden war, aus der Lösung reines Benzoin in einer dem angewandten Benzil entsprechenden Menge.

In einer meiner früheren Arbeiten habe ich nachgewiesen, dass das Benzoin Wasserstoff enthält, auf dessen Kosten die Copulation des Benzoins mit Chlorverbindungen der Säuregruppen vor sich geht, d. h. ein Molekül Wasserstoff im Benzoin kann leicht durch Säuregruppen substituirt werden, während das aus dem Benzoin durch Verlust von Wasserstoff hervorgehende Benzil dieser Reaction nicht mehr fähig ist. Indem ich das Benzil der Einwirkung verschiedener Körper unterworfen habe, bin ich zu der Ueberzeugung gelangt, dass der Wasserstoff in ihm eine innig verbundene Gruppe bildet, auf deren Rechnung keine Reaction mehr vor sich geht, und dass durch Fünffach-Chlorphosphor in ihm nicht Wasserstoff, sondern direct Sauerstoff substituirt wird. Diese Reaction ist rein und geht nach der Gleichung

$$C_{14}H_{10}O_2 + PhCl_5 = C_{14}H_{10}OCl_2 + PhCl_3O$$

vor sich. 16 Grm. ganz reines, zwei Mal aus Alkohol und

aus Aether umkrystallisirtes Benzil wurden mit 17 Grm. Fünffach-Chlorphosphor*) in eine Retorte gebracht und diese bis zum Schmelzen des Benzils erhitzt, wobei die Reaction unter Bildung von Phosphoroxychlorid begann; von Chlorwasserstoffsäure bemerkte man keine Spur. Nach Beendigung der Reaction hatte man eine gelbliche Flüssigkeit erhalten, welche nach dem Austreiben allen Phosphoroxychlorids und nach dem Auswaschen zuerst mit heissem und dann mit kaltem Wasser zu einer festen weissen krystallinischen Masse erstarrte. Der bis zum Verschwinden der sauren Reaction in dem Waschwasser ausgewaschene und dann gut getrocknete weisse Körper wog 20 Grm., nach obiger Gleichung aber sollte man 20,199 Grm. erhalten; ich habe diese Operation mehrmals wiederholt und immer dasselbe Resultat erhalten. Wenn man auf einmal eine grössere Menge Benzil nimmt, z. B. 64 Grm., so muss man vorsichtig beim Erhitzen verfahren, und nicht, um die Operation zu beschleunigen, zu stark erhitzen.

Der erhaltene weisse Körper, welchen wir Chlorbenzil nennen wollen, löst sich sehr leicht in Aether, und zwar schneller und in grösserer Menge in kochendem als in kaltem; in letzterem lösen sich beinahe gleiche Gewichtstheile. Aus der ätherischen Lösung krystallisirt er beim Verdampfen bei der gewöhnlichen Temperatur in grossen farblosen, durchsichtigen Krystallen, welche sehr dicke (2—3 Linien), aber gewöhnlich kurze 4seitige rhombische und 6seitige aus dem rhombischen Prisma entstandene Prismen bilden. Die feinen Krystalle, welche sich aus der in der Wärme gesättigten ätherischen Lösung beim Erkalten absetzen, haben das Ansehen von rhombischen Tafeln.

In Alkohol löst sich der Körper schwieriger als in Aether und in 10 Th. 83procentigen kalten Weingeistes b[illegible]

*) Die Formel verlangt auf 210 Th. Benzil 209 Th. Fün[illegible] Chlorphosphor, es ist aber besser etwas mehr von letzterem zu[illegible] men, weil sonst gegen das Ende der Reaction sehr stark [illegible] werden muss, wodurch das Gemenge sich bräunt, ein Theil d[illegible] chlorten Körpers sich verändert und Chlorbenzoil auftritt, [illegible] Gegenwart sich sogleich durch den Geruch zu erkennen giebt.

nur ungefähr ein Theil gelöst; heisser Alkohol löst viel mehr davon auf, und zwar 83procentiger fast gleiche Theile, in stärkerem und schwächerem aber löst sich verhältnissmässig mehr oder weniger. Die aus der alkoholischen Lösung sich absetzenden Krystalle sind kleiner als beim Aether, haben aber eine und dieselbe Form, d. h. es sind entweder rhombische Tafeln oder rhombische Prismen; die aus heisser concentrirter Lösung haben immer die erstere Form.

In Wasser, sowohl in kaltem als in kochendem, ist der Körper unlöslich. Er schmilzt bei $+71^{0}$ C.; wenn er unter Wasser oder unter Alkohol geschmolzen worden ist, bleibt er lange flüssig, zuweilen sogar noch beim Abkühlen bis zur gewöhnlichen Temperatur. An der Luft fängt er ungefähr bei $+65^{0}$ C. an, in grossen blattartigen rhombischen Tafeln zu krystallisiren; war er erhitzt worden, so bleibt er auch noch bei niedrigeren Temperaturen flüssig. Bei der Destillation zersetzt er sich und man erhält ein flüssiges Product, welches unter anderem auch Chlorbenzoyl enthält.

Die Elementaranalyse des Chlorbenzils führt zur Formel $C_{14}H_{10}OCl_2$.

I. 0,687 Grm. gaben bei der Verbrennung mit Kalk 0,744 Grm. Chlorsilber = 26,78 p.C. Chlor.

II. 0,880 Grm. gaben 0,950 Chlorsilber = 26,70 p.C. Chlor.

III. 0,521 Grm. gaben 1,207 Grm. Kohlensäure = 63,14 p.C. Kohlenstoff; und 0,183 Grm. Wasser = 3,90 p.C. Wasserstoff.

		Berechnet.	Gefunden.
C_{14}	168	63,39	63,14
H_{10}	10	3,77	3,90
O	16	6,05	—
Cl_2	71	26,79	26,78 u. 26,70
	265	100,00	

In starker Salpetersäure löst sich das Chlorbenzil ziemlich leicht unter Erwärmung auf; kocht man diese Lösung oder besser den Körper mit nicht zu starker Salpetersäure, so entwickeln sich viel rothe Dämpfe, und nach

dem Vermischen mit Wasser fällt reines Benzil welches man leicht an seiner Krystallform, seine kalischen Eigenschaften und seinem Verhalten : alkoholischen Aetzkalilösung erkennen kann. Di action kann man daher in Bezug auf das Chlorbe das Benzil durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$C_{14}H_{10}OCl_2 + NHO_3 = C_{14}H_{10}O_2 + NHO_2Cl_2:$$

sie ist rein und die Menge des erhaltenen Ben: spricht, wenn man nicht zu starke Säure genomr zu lange erwärmt hat, der des angewendeten Chlo Bei einem Versuche gaben 4 Grm. Chlorbenzil 3,1 Benzil, die Rechnung verlangt aber 3,169 Grm. koholische Auflösung von salpetersaurem Silbei unter Ausscheidung von Chlorsilber dieselbe ' hervor, aber langsamer und nur bei anhaltendem andere Silbersalze, eben so wie eine alkoholische von essigsaurem Blei, scheinen bei der Siedhitze kohols gar keine Einwirkung zu äussern.

Bemerkenswerth ist die Einwirkung des Aetzl das Chlorbenzil; mischt man heisse alkoholische L beider zusammen, so krystallisirt in dem Gemisc Erkalten benzoësaures Kali, beim Vermischen der mit Wasser aber scheidet sich ein ölartiger Kör welcher alle Eigenschaften des Bittermandelöls be

Nimmt man eine kalte Auflösung von einem des gechlorten Körpers in 4 Th. Alkohol und 2 Th (letzteren nahm ich nur, um nicht zu viel alko Flüssigkeit zu haben) und eine ebenfalls kalte alko Lösung von Aetzkali, in dem Verhältnisse, d $C_{14}H_{10}OCl_2$ nicht mehr als 3KHO, und auf 1 ' 2 bis 3 Th. Alkohol kommen, so findet bei der schung dieser Lösungen eine Erwärmung statt, we doch so gering ist, dass die Flüssigkeit trotz ih haltes an Aether nicht zum Kochen kommt; die M färbt sich gelblich, und die alkalische Reaction is nach einigen Stunden noch nicht verschwunden; man aber nun den Aether durch einen Strom Kohl und vermischt dann die Flüssigkeit mit Wasser, s

man, dass der gechlorte Körper verschwunden ist, wenigstens schlägt das Wasser einen ölartigen Körper nieder, und also geht die Zerlegung auch in der Kälte vor sich. Wendet man zu wenig Kali an, so findet man in dem bei der Destillation des ölartigen Körpers mit Wasser bleibenden Rückstande auch eine Quantität unzerlegten Chlorbenzils.

Nimmt man eine heisse alkoholische Lösung von Chlorbenzil, mischt diese mit einer hinreichenden Menge einer alkoholischen Aetzkalilösung, und befördert durch Erwärmen die gegenseitige Einwirkung der beiden Körper, welche nicht plötzlich vor sich geht, so findet man, dass nach einiger Zeit die alkalische Reaction der Flüssigkeit beinahe verschwunden ist; giesst man nun eine gleiche Menge Wasser dazu und verjagt den grössten Theil des Alkohols bei möglichst niederer Temperatur, so erhält man immer eine fast 40 p.C. vom Gewichte des zersetzten Chlorbenzils betragende Menge des ölartigen Körpers. Die wässrige Flüssigkeit, aus welcher dieses Oel sich ausscheidet, enthält ein Kalisalz, dessen Säure bei der Fällung der heissen Lösung durch Salpetersäure mit allen Eigenschaften der Benzoësäure krystallisirt; zum Beweise ihrer Identität habe ich den Silbergehalt im Silbersalze bestimmt.

0,537 Grm. aus heisser Lösung krystallisirten Silbersalzes gaben 0,253 Grm. Silber = 47,11 p.C.; das benzoësaure Salz soll der Berechnung zufolge 47,16 p.C. enthalten. Von 100 Th. des zersetzten gechlorten Körpers erhält man bis 45 Th. dieser Säure; das Chlor bleibt in der wässrigen Lösung und kann daraus sogar quantitativ bestimmt werden. Die ölige Flüssigkeit ist reines Bittermandelöl, wie man sich leicht durch Vergleichung aller Eigenschaften der beiden Körper überzeugen kann. Kochpunkt, Löslichkeit, Verbindung mit schwefligsaurem Natron, Fähigkeit der Verwandlung in Benzoësäure und endlich in Benzoin, aus welchem Benzil und Benzilsäure dargestellt wurden, alles diess bestätigt auf eine unzweifelhafte Weise die Identität des bei obiger Reaction erhaltenen Oels mit dem Bittermandelöle. Bei der Gewichtsbestimmung der bei der Zersetzung des Chlorbenzils durch Aetz-

kali auftretenden Benzoësäure und des Oeles ist au bekannten Löslichkeitsgrad in Wasser Rücksicht men worden. Berücksichtigt man die Eigenschaft die Mengen der in der angeführten Reaction sich den Körper, so kann man sie durch folgende Gl ausdrücken:

$$C_{14}H_{10}OCl_2 + 3KHO = C_7H_6O + C_7H_5KO_2 + 2ClK +$$

Es versteht sich von selbst, dass wenn man meh kali nimmt, als gegeben ist, und die alkoholische keit zu lange kocht, das Bittermandelöl in Folg bekannten Reaction verschwinden wird. Eine vollk Zerlegung nach der Gleichung

$$C_{14}H_{10}OCl_2 + 2KHO = C_{14}H_{12}O_3 + 2KCl$$

habe ich nicht erreichen können; selbst bei sehr Mengen von Aetzkali bildete sich immer Benz Ein Körper von der Zusammensetzung $C_{14}H_{12}O_3$ nicht erhalten, die sich absetzende ölartige Flü gab bei der Destillation Bittermandelöl und der Rü enthielt Chlor.

Wässriges Ammoniak wirkt auf Chlorbenzil ni Die Reaction des alkoholischen Ammoniaks schei complicirt zu sein, und geht nicht leicht vor sich, ein grosser Theil des in dem heissen alkoholischen niak aufgelösten Chlorbenzils beim Abkühlen unv wieder herauskrystallisirt, wenn auch die Auflösun im Sieden erhalten worden war.

LII.
Chemisch-technische Beobachtungen.

Von

Johann Carl Leuchs in Nürnberg.

(Aus dem Port-Folio, Gedenkbuch für Bierbrauer, Branntweinbrenner, Essig-, Gummi-, Papier-, Stärkmehl-, Wein- und Zuckerfabrikanten, Landwirthe, Gutsbesitzer, Haus-Arzneikunde. Herausgegeben von J. C. Leuchs, Verlag von C. Leuchs u. Comp. in Nürnberg. Preis 2 Thlr. Vom Verf. mitgetheilt.)

Aetherbildung durch Gährung.

Rosinen, denen durch Kochen der grössere Theil des Zuckers entzogen ist, bilden bei 18° Wärme in Ballen geformt und unter eine Glasglocke gelegt Aether. Eben so unter ähnlichen Verhältnissen Fichten- oder Tannennadeln (Ameisenäther?), Traubenzucker mit aus Wasserglas gefällter Kieselerde, und Baumwolle, die mit Zucker, Weinsäure und etwas Wasser befeuchtet ist. Ueberhaupt bewirkt Weinsäure in porösen Körpern bei gleichzeitiger Anwesenheit von Zucker und etwas Wasser stets Aetherbildung.

Einfluss des Harzes auf die Weingährung.

Kolophonium verhindert die Bildung von Essigsäure in weinigen Flüssigkeiten, ohne die Weingährung selbst zu verhindern. Der Hopfen scheint demnach seine Säurung hindernde Eigenschaften mehr seinem bedeutenden Harzgehalt zu verdanken, als seinem Gehalt an flüchtigem Oel, das bei der üblichen Brauart ohnedem meist verloren geht. Eben so scheint der Zusatz von Harz, den man in Griechenland dem Most zugiebt (das Unaufgelöste wird mit der Hefe weggeschüttet) vornehmlich den Zweck zu haben, der Säurebildung entgegen zu wirken, die bei der sorglosen Behandlung und dem heissen Klima ausserdem eintreten würde.

Einfluss des Fibrins (Faserstoffs) auf die Weingährun

Sägespähne und *Hobelspähne* sowohl von Eichen- s Buchen- oder Fichten- und überhaupt von jedem Ho selbst wenn sie mit Wasser ausgelaugt oder ausgekoc wurden, eben so *Splint* und *Bast* der Hölzer erregen Zuckerlösung und besonders in solcher, die mit Weinsäu versetzt ist, Weingährung. Eben so wirken, *Baumwo* *Flachs, Hanf, Stroh* und alle anderen Faserstoffe, nur da bei diesen, wenn keine Säure vorhanden ist, leicht au Bildung von salpetriger Säure oder Chlor (im Fall ein Gehaltes von Kochsalz) erfolgt.

Baumwolle erregte in Traubenzuckerlösung lange Ze keine Weingährung, endlich aber erfolgte sie unter Trül werden der Flüssigkeit und ging später in Essiggährun über. Dieselbe Baumwolle mit Wasser ausgewasche brachte Zuckerlösung aufs Neue in Gährung (verhält sic also wie Holzsägespähne). Zugeben von Weinsäure be förderte die Gährung, während bei Nichtvorhandensei von Säure sich oft Chlor und Salpetersäure bildet. Baum wolle mit Zucker, Wein, Säure und wenig Wasser befeuc tet bildete Aether.

Es entsteht die Frage, welcher Theil des Holzes be wirkt diese Gährung, so wie auch die Zuckerbildung i Frühjahre? Die löslichen Theile sind es nicht, denn de *Absud des Holzes* erregt keine Gährung. Im Gegenthe wirken die schleimigen und extractiven Stoffe hemmen und die Gährung beginnt erst, wenn diese entfernt sin Eichenholzsägespähne in Zuckerlösung gebracht bewirkt *Schimmelbildung*, und erst nachdem durch diese ein The des Schleimes zersetzt war, erfolgte Weingährung. *Koch der Spähne* mit Wasser macht, dass die Gährung etw langsamer beginnt. (Vielleicht nur, weil die Spähne d durch schleimiger werden). Sie erfolgte aber doch. Selb achtmaliges Auskochen zerstörte die gährungserregend Kraft nicht. Ich kochte Fichtenholzspähne a) mit *Wei geist*, b) mit *Salzsäure*, c) mit *Weinsteinsäure*, d) mit *Natro lösung*, und entfernte die anhängenden Theile durch öftere Auswaschen mit heissem Wasser. Alle diese Spähne e

regten die Weingährung, wenn gleich die mit Natron behandelten ungleich später, und erst als ich etwas Weinsäure zugab. (Wahrscheinlich hatten sie etwas Natron zurückgehalten.)

Demnach sind es nur die festen Theile des Holzes, also die Faser, oder ein unlöslicher Theil derselben, welche die Gährung erregen, und merkwürdig ist es, dass sie diese Eigenschaft mit anderen Körpern gemein haben, die auch das Gerüste vieler Körper bilden, mit der *Kieselerde*, den *Knochen* des thierischen Körpers.

Einfluss des Hopfens auf die Weingährung.

Hopfendolden mit Wasser übergossen gähren bald und lebhaft; doch entwickelte sich schon nach drei Tagen ein urinöser (fauliger) Geruch, wie der der Indigküpe. Man gab nun zu einem Theil Traubenzucker, zu dem anderen Traubenzucker und Mandelkleie. Beide gohren lebhaft und wurden später zu sehr gutem Essig, wobei zugleich aller bittere Geschmack bei dem mit Mandelkleie versetzten verschwand. Die Mandelkleie dient daher, den *Bitterstoff des Hopfens zu zerstören.* Uebrigens zeigt dieser Versuch, dass der bittere Stoff des Hopfens (es ward bester Spalter angewandt) ganz der gewöhnlichen Meinung entgegen, *weder die Gährung hindert* (er befördert sie sogar), noch die *Bildung* von *Säure* (Essig) aufhält. Der bittere Stoff hindert an sich die Wein- und Essiggährung nicht und es ist daher ganz unnöthig, das Bier bitter zu machen, um ihm Haltbarkeit zu geben.

Einfluss der Gerbsäure auf die Weingährung.

Gerbsäure in Wasser gelöst schimmelt unter Entwickelung eines eigenthümlichen nicht angenehmen Geruchs. In Zuckerlösung erregte sie die Gährung wenig. Die Flüssigkeit schimmelte, verlor mit der Zeit den bitterlich zusammenziehenden Geschmack und bildete Essig-, Gallus- und Milchsäure. Zu hefenhaltigen Flüssigkeiten gesetzt befördert sie die Weingährung, indem sie die zur Ammo-

Die zu Gallerte gekochte F
a) durchs Altern, d. h. wenn man
lässt; b) durch öfteres Ablöschen
in derselben, c) durch Seihen übe
rühren von Kohlenpulver. In de
öfteres Gefrierenlassen und Aufth
Flechte auch genügen, und die Fle
brauchbar sein, besonders mit ande
Der Absud der Flechte hat gross
meln, hört aber damit auf, wenn
Schimmelpflanze Nahrung geben,
melt daher vornehmlich nur der e
der auch die färbenden Theile en
hält sich Monate lang, ohne zu sc
schon ausgeschimmelt hat, ist übr

Farbstoff der Rosskas

Dieselben enthalten einen g
der Quercitronrinde ersetzen kan

Einfluss des Klebers auf

Kleber (aus Weizenmehl abge
rung in Zuckerlösung, jedoch be
... Derselbe vorher mi

Stärkekleister zuerst ohne Luftentwickelung Milchsäure zu bilden, nebst etwas Essigsäure, und erst wenn diese gebildet ist, Weingährung zu veranlassen, was aufs Neue zeigt, *dass zur Weingährung stets ein saurer Körper* nöthig ist. Mit Weinsäure gekochter Kleber kam mit Traubenzuckerlösung lange Zeit nicht in Gährung, sogleich aber und lebhaft als ich Hobelspähne zusetzte.

Einfluss des Schwefels auf die Gährung.

Setzt man feingestossenen Schwefel zu Weinbeerabsud, so erfolgt die Gährung wie gewöhnlich, sie ist lebhaft, es entwickeln sich viel Blasen, und besonders viel Schwefelwasserstoff. Ist der Weinbeerabsud nicht zu sehr mit Wasser verdünnt, so wird der Geruch und selbst der Geschmack dem des Knoblauchs oder der Zwiebeln ganz ähnlich, ist er aber wässrig, so ist er mehr schwefelleberartig. Der Zucker selbst scheint dabei nur sehr langsam zersetzt zu werden, da die Flüssigkeit lange süss bleibt. Wahrscheinlich könnte man mit Vortheil mineralische Wasser, die zugleich Schwefelwasserstoff, Kohlensäure etc. enthielten, bereiten, wenn man zu gährenden Flüssigkeiten fein gestossenen Schwefel setzte und die Dämpfe, welche sich entwickeln, in Wasser auffangen wollte. Auch das Baden in einer mit Schwefel versetzten gährenden Flüssigkeit, müsste von der ausgezeichnetsten Heilkraft sein, und verdient die Aufmerksamkeit der Aerzte. Trauben, die zur Beseitigung des Oïdiums mit Schwefel bestreut werden, geben Wein, der nach Schwefelwasserstoff riecht, doch verliert sich der Geruch nach einem halben Jahr indem der Schwefel durch Sauerstoffaufnahme zu Schwefelsäure wird. Schwefel (gepulvert) zu Traubenzuckerlösung gesetzt, erregte in den ersten acht Tagen keine Gährung. Später erfolgte sie unter Trübwerden und mit Entwickelung von Schwefelwasserstoff. Die Flüssigkeit ging sehr schwer durchs Filtrirpapier, es schien sich also Gummi gebildet zu haben.

Einfluss der Kieselerde auf die Gährung.

Kieselsäure (aus Wasserglas gefällt) erregt in Zucklösung die Weingährung, besonders wenn man etw Weinsäure zusetzt, und behält diese Eigenschaft fortwirend. Es entwickelte sich dabei der Geruch von Bierhe später Obst- oder Fruchtgeruch, der bei längerer Gähru in vollkommenen Aethergeruch überging; bei gros Wässrigkeit der Flüssigkeit aber in den Geruch fau Hefe.

Auch Kochen der Kieselerde mit Wasser nahm die gährungserregende Kraft nicht, und solche, die sch acht Mal zur Erregung der Gährung gedient hatte, mel mals mit Wasser ausgewaschen, trübte mit Weinsäure v setzte Zuckerlösung sogleich und brachte sie in We gährung, wobei die Luftblasen sich aus der am Bod liegenden Kieselerde entwickelten. Eben so gährte i Kieselerde versetzte Weingeist und Weinsäure enthalten Zuckerlösung lebhaft, indem sich die Blasen von der Boden liegenden Kieselerde entwickelten und unter Ai scheidung eines hefigen Schaumes.

Wasserglas durch Weinsäure in Ueberschuss zerset brachte Rohrzucker ebenfalls in Gährung, unter Entwiel lung von Fruchtgeruch. Hier war Weinsäure, Zuck Kieselerde und weinsaures Natron in der Flüssigk

Die Gährung wurde, als man die Flasche zupfropl so stark, dass sie dieselbe zersprengte.

Einfluss der phosphorsauren Kalkerde auf die Weingährung.

Durch Auskochen von Fett befreite Knochen (so nanntes Stipp) erregten keine Weingährung in Traub zuckerlösung, der Zucker schien sich in Schleim o Milchsäure und etwas Essig zu zersetzen. Gab man gegen gleich anfangs Weinsäure zu, so erfolgte lebha Weingährung. Eben so brachten weissgebrannte Knoch die als Hauptbestandtheile phosphorsauren Kalk nel etwas Aetzkalk enthalten, Zuckerlösung nur sehr wen

in Gährung, bei Zusatz von etwas Weinsäure oder Salzsäure aber sehr gut. Auch die Knochen des Tintenfisches (*Oss sepiae*) erregten Weingährung, unter Entwickelung eines eigenthümlichen unangenehmen Fischgeruches.

Einfluss der Talkerde auf die Weingährung.

Talkerde (aus Bittersalz durch Natron gefällt) erregte mehrere Wochen lang keine Gährung in Traubenzuckerlösung, endlich erfolgte sie, wobei alle Talkerde unter starker Blasenentwickelung in die Höhe getrieben wurde. Der Geruch war nicht so unangenehm, wie bei Thonerde und hatte mehr etwas Obstartiges. Die Fliegen meiden jedoch die Flüssigkeit.

Einfluss der Thonerde auf die Weingährung.

In reine Traubenzuckerlösung gegeben erregte Thonerde die Weingährung ohne Hefe, und diese Eigenschaft hat selbst die aus Alaun gefällte und gut mit Wasser ausgewaschene, und zwar im hohen Grade. Die Gährung erfolgte mit Entwickelung von Luftblasen aus der am Boden liegenden Thonerde, unter eigenthümlichem, faden, thierischen Geruch. Dieser Geruch scheint zu beweisen, dass die Thonerde mikroskopische thierische Körper enthält, sei es, dass sie selbst nur die Hülle von thierischen Organismen ist, oder wegen ihrer luftabhaltenden und einschliessenden Eigenschaften diese in unzersetztem Zustand erhält. Dieser Umstand würde auch ihre gährungserregende Eigenschaft erklären. Dass diese Organismen übrigens nicht durch die Schwefelsäure bei der Alaunbildung zerstört werden, spricht für ihre Kleinheit. Motten gingen der Flüssigkeit nach und ertranken in ihr, was für das Vorhandensein thierischer Theile spricht. Gab man Weinsäure zu, so erfolgte die Gährung nicht, wahrscheinlich weil die sich bildende weinsaure Thonerde sie hinderte, doch wurde die Flüssigkeit trübe und es schien Zucker in Schleim zersetzt zu werden.

[redacted]

Weingährung.

Alle Blüthen, Samen, Blätter der Bäume und a Pflanzen erregen theils an sich, theils wenn der Zı lösung Säure (Weinsäure) zugegeben wird, Weingäl Ohne Säure erfolgt in manchen Fällen Bildung von] säure oder salpetriger Säure (bei Hollunderblüthen, kenwurzeln), oder von Blausäure (bei Knochenkohle) von Jod und Chlor (bei Waschschwämmen). Auch Daı harz, gestossenes Glas, Kreide (diese jedoch mehr Bi von Milch- und Buttersäure), Pfeffer, spanische P schoten erregen Weingährung. Kleber und alle (sticl haltigen) Proteïnkörper, die man bisher als Hauptei der Gährung ansah, aber sehr wenig oder nur Milchı gährung. Auch in der sogenannten Hefe sind es *ni stickstoffhaltigen Theile derselben, welche die Weingährung e* sondern nur *der fein zertheilte Faserstoff.* Auch ist es Niemand gelungen, aus Kleber, Eiweiss, Käsestoff anderen stickstoffhaltigen Körpern Hefe zu erzeugeı Gegentheil erscheinen gerade diese Körper, weil si Fäulniss, zur Salpeter- oder Ammoniakbildung ge sind, als nachtheilig für die Weingährung.

Die sogenannten Gährungserscheinungen sch demnach nicht durch einen blos als Gährungsstoff (wirkenden Körper hervorgebracht zu werden, so einfache Mischungsänderungen zu sein, hervorge durch die Neigung der Körper sich zu gewissen V dungen zu vereinigen, also durch die chemische wandtschaft.

In Folge dieser Neigung ruft eine Basis (ein A eine Erde, ein Metalloxyd) die Entstehung einer hervor oder das Zerfallen eines Körpers (z. B. Zucke Wasser) in eine solche, wenn dieser Körper Bestand hat, oder unter Verhältnissen ist, welche eine Säurebi gestatten, und je nach der Natur dieser Bestand bildet sich Kohlensäure, Essigsäure, Milchsäure, Bern säure, Buttersäure, salpetrige Säure, Blausäure etc.

Eben so ruft ein Körper, der Neigung hat, sicl Kalien zu verbinden, die Entstehung dieser, also z. I

Ammoniak, hervor; einer, der Neigung hat, sich mit Weingeist zu verbinden, einen Weingeist, also ein Harz, eine Säure, welch letztere mit ihm Aether zu bilden sucht.

LIII.
Notizen.

1) *Anilinroth.*

E. Kopp (*Compt. rend. LII, p.* 363) hält das durch Einwirkung von Salpetersäure oder von Nitraten mit leichtreducirbarer Basis erzeugte Anilinroth für ein Triamin, welches das einfach nitrirte Trianilin darstellt:

$$\left.\begin{matrix}(C_{12}H_5)_3\\ H_2\\ H_2NO_4\end{matrix}\right\}N_3.$$

Behandelt man das Anilin mit einem Gemenge von Schwefelsäure und Salpetersäure, so erhält man einen gelbbraunen Körper, welcher die Eigenschaft eines Nitrokörpers besitzt; der Verf. hat ihn aber noch nicht vollkommen rein darstellen können. In den Trianilinen kann ein Theil des Wasserstoffs durch Methyl, Aethyl und Amyl ersetzt werden:

$$\left.\begin{matrix}(C_{12}H_5)_3\\ (C_2H_3)H_2\\ (NO_4)H_2\end{matrix}\right\}N_3,\quad \left.\begin{matrix}(C_{12}H_5)_3\\ (C_4H_5)H_2\\ (NO_4)H_2\end{matrix}\right\}N_3,\quad \left.\begin{matrix}(C_{12}H_5)_3\\ (C_2H_3)_2H\\ (NO_4)H_2\end{matrix}\right\}N_3 \text{ u. s. w.}$$

In dem Maasse als mehr Wasserstoff durch Kohlenwasserstoffe ersetzt wird, verschwindet das Roth und geht in ein mehr und mehr blaues Violett über. Diese Nuancen sind sehr schön zum Färben, aber noch nicht rein dargestellt. Sie sind wenig in Wasser aber reichlich in Alkohol und Essigsäure löslich. Wenn das Trianilin statt nitrirt zu werden, Chlor Brom oder Jod aufnimmt, so sind die Producte ebenfalls rothe färbende Substanzen aber von etwas verschiedenen Nuancen.

---

2) *Neues Reagens für Anilin.*

Bis jetzt diente als Reagens für Anilin ausschliesslic der Chlorkalk, welcher damit ein intensives Violett erzeug Ch. Mène (*Compt. rend. LII*, *p.* 311) schlägt noch ein a deres Verfahren zur Erkennung des Anilins vor. Leit man salpetrigsauren Dampf in wasserfreies oder in Alk hol gelöstes Anilin, so färbt sich das Anilin braungel Fügt man sodann Salpetersäure, Schwefelsäure, Salzsäu oder Oxalsäure hinzu, so entsteht eine prächtige, sehr lö liche rothe Farbe. Durch Zusatz von vielem Wasser gel sie ins Gelbe über, ein Tropfen Säure bringt die Fart wieder hervor. Seide und Baumwolle färben sich dari vollkommen. Der rothe Körper krystallisirt sehr gut un der Verf. ist mit seiner genaueren Untersuchung beschä tigt.

---

3) *Neues Opiumalkaloid.*

Nach G. C. Wittstein (Arch. d. Pharm. Febr. 186 existirt ausser den 8 bekannten Opiumbasen wahrschei lich eine neunte dem Morphin ähnliche, für welche d Verf. den Namen *Metamorphin* vorschlägt; er hält es f möglich, dass sie ein Product der Umsetzung des Mo phins sei.

Herr Apotheker Scharf in München hatte Rückstän von der Bereitung der Opiumtinctur nach der Mohr'sche Methode mit Kalk behandelt und dabei eine Krystallis tion erhalten, die Morphin hätte sein sollen, aber in Säu gelöst mit Ammoniak keinen Niederschlag gab. Die Substanz ist das wahrscheinlich neue Alkaloid, zu desse genauerer Untersuchung das Material nicht hinreicht Der Verf. empfiehlt das neue Alkaloid der Aufmerksan keit der Morphinfabrikanten, und bittet, falls es ihne aufstossen sollte, ihn davon in Kenntniss setzen zu wolle

---

4) *Kavahin.*

Cuzent (*Compt. rend. LII*, p. 205) hat bereits 1854 aus der *Kava* (*Piper methysticum*) eine krystallinische Substanz dargestellt, die er Kavahin nennt. Er giebt jetzt an, dass das Kavahin stickstofffrei ist und besteht aus:

Kohlenstoff	65,847
Wasserstoff	5,643
Sauerstoff	28,510

Das Kavahin ist demnach keine Basis. Dieselbe Substanz ist später auch von O'Rorke aufgefunden und Methystin genannt worden. In einem Buche, O'Taïti betitelt, hat Cuzent eine Monographie des Kava und die chemischen Details über das Kavahin gegeben.

---

5) *Caesium.*

Den Namen Caesium soll das von Bunsen entdeckte in diesem Journ. LXXX, 477 erwähnte neue Alkalimetall erhalten. Der Name bezieht sich auf die blauen Spectrallinien, welche das Metall charakterisiren.

Einer Privatmittheilung nach hat Bunsen vor Kurzem auf spectralanalytischem Wege abermals ein neues Alkalimetall entdeckt.

---

6) *Analytische Trennungsmethoden.*

A. W. Hofmann theilt folgende Scheidungsmethoden mit (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXV, 286).

1. *Trennung des Cadmiums vom Kupfer.* Diese beruht auf einer bisher noch nicht beobachteten Eigenschaft des Schwefelcadmiums, sich in verdünnter Schwefelsäure (1 Th. $\dot{H}\bar{S}$ und 5 Th. Wasser) sehr leicht aufzulösen. Wenn man das Gemenge der beiden Schwefelmetalle mit der Säure

kocht und filtrirt, so enthält das Fitrat keine Spur Kup aber es giebt mit Schwefelwasserstoff einen gelben Nied schlag. 1000 Th. Kupfer lassen sich von 1 Th. Cadmi so ganz sicher trennen, während die alte Methode : Cyankalium in dem Filtrat derselben Mischung nur e gelbe Färbung durch Schwefelwasserstoff erfährt, die kanntlich auch bei reiner Kaliumkupfercyanürlösu eintritt.

2. *Trennung des Arsens von Antimon.* Wenn man du Silbernitrat Arsenwasserstoff und Antimonwasserstoff z legt hat, so befindet sich bekanntlich das Antimon be Silberniederschlag. Daraus lässt es sich durch Salzsäu nicht gut ausziehen, weil sich stets etwas Chlorsilber lö Aber wenn das Gemenge auch noch so silberreich ist, kann man das Antimon daraus sehr leicht ohne die g ringste Spur Silberbeimengung mittelst siedender Wei säure ausziehen. Es versteht sich von selbst, dass vorh alle arsenige Säure durch Wasser ausgekocht sein mus

---

7) *Ueber die Säuren des Benzoëharzes.*

Nicht alle Sorten des im Handel vorkommender zoëharzes enthalten Benzoësäure, sondern einige, v Mandelbenzoë aus Sumatra und die aus Siam, liefer unter Wasser schmelzende Säure, die ganz ander tallisirt und mit Oxydationsmitteln Bittermandelö Kolbe und Lautemann (Ann. d. Chem. u. Phar 113) sind mit der nähern Untersuchung dieser S schäftigt, welche sie vorläufig für identisch mit Str Toluylsäure halten.

LIV.

Zur Geschichte der Brunnenwässer grosser Städte

Von

Alexander Müller.

Grosse Städte leiden fast ohne Ausnahme innerhalb der Ringmauern Mangel an guten Wässern und müssen diesem Mangel durch Zuleitung aus der Umgebung abhelfen. Dass auch Stockholm Ursache hatte, sich durch eine Wasserleitung mit besserem Wasser, als es die Brunnen der Stadt gewähren, von aussen her zu versehen, geht aus den Untersuchungen hervor, welche in den letzten Jahren auf verschiedene Veranlassung von mir und andern Chemikern angestellt worden sind. Ich theile die Ergebnisse mit, weil die sich daran knüpfenden Betrachtungen bei dem steigenden Interesse für öffentliche Gesundheitspflege vielleicht etwas mehr als örtlichen Werth besitzen.

In hunderttausend Grammen enthielt das Wasser:

Nr.		Mineral-salze. Grm.	Organ Stoffe. Grm.	Summe. Grm.
1.	vom Brunnen der Ofenfabrik	146	29	175
2.	am Militärkrankenhause	95	12	107
3.	von der Handwerkerstrasse, Kirchhofseite	389	23	412
4.	von der Königsinselstr.	124	11	135
5.	von der Handwerkerstr., Seeseite	115	18	133
6.	von der Handwerkerstr., gegenüber dem Krankenhause	76	14	90
7.	Mälarwasser vom Hafendamm	47	7	54
8.	Brunnenwasser v. Grubbischen Garten	65	7	22

(Nr. 1–8: Von der in Mälar gelegenen Königsinsel.)

Abdampfungsrückstände der vorstehenden Wässer. Die Wasserproben wurden bei 30—40° getrocknet (Summe) und geglüht, erst an der Luft, dann nach Befeuchtung mi kohlens. Ammoniak (Rückstand = Mineralsalze, Glühverlust = organ. Stoffe).

Die Proben 1—7 wurden Ende September 1858, nach einem sehr warmen und trockenen Sommer geschöpft;

Nr. 8 in der Mitte des October. Das Mälarw
ist einer fortwährenden Verunreinigung vom
ausgesetzt; der Grubbische Garten, von welche
nommen ist, besitzt eine ziemlich freie Lag
der Stadt.

Ferner hinterliessen 100000 Grammen Brui

	Nr.	Trocken-subst. Grm.	Organ. Subst. Grm.	
auf der Nordvorstadt	9. vom Brunnengässchen	294	nicht bestimmt	Dr.] So
	10a. vom Brunkebergsmarkt	97	„	
	10b. desgl.	94	15 Gr.	Dr. He
	11. von der Hollundergasse	123	14 „	
	12. von der Bereitergasse	172	12 „	im (
	13. von der Malmschilnadsgasse	124	n. best.	im I
Alt-stadt	14. vom Königlichen Schloss	129	„	
vor dem Nordthor	15a. vom Schloss zu Haga	32	„	
	15b. desgl.	31	3 Gr.	Dr. Aj
	15c. von der Pforte desgl.	25	5 „	
vor dem Südthor	16a. von Grundsborg	22	2 „	im I
	16b. desgl.	22	3 „	
	17a. von Feschede	18	n. best.	
	17b. desgl.	25	„	1857 1859
¼ Meile westl. v. Südthor d. Stadt	18. von Hornsberg	31	„	
vor dem Südthor.	19. Seewasser aus der Årstabucht d. Mälar	29	„	im I
	20. Seewasser vom Hommarbysee	13	„	

Die Abdampfungsrückstände von Nr. 15b
und 16b wurden wie die vorhergehenden bei 1
net, die übrigen nur bei 100° oder wenige Gr
Das von Dr. Bahr untersuchte Wasser von

ist der süssen Quelle entnommen, das von mir untersuchte ist aus dem gemeinschaftlichen Abfluss der stärkeren süssen und schwächeren eisenhaltigen Quelle geschöpft.

Bei einigen der vorstehenden Wässer habe ich den Härtegrad nach der von Fehling modificirten Methode Clark's bestimmt; in Gewichtstheilen Kalk (CaO) für 100000 Th. Wasser ausgedrückt waren die Härtegrade folgende:

Nr. 8	frisch	18°;	gekocht	nicht bestimmt;
„ 10	„	26°	„	13°
„ 12	„	35°	„	18°
„ 13	„	20°	„	nicht best.
„ 14	„	20°	„	„
„ 15a	„	11°	„	„
„ 16b	„	5,7°	„	5,4°
„ 17a	„	4°	„	4°
„ 19	„	3,8°	„	3,8°
„ 20	„	1,5°	„	1,3°
„ 21	„	17°	„	7°.

Nr. 21 ist Wasser von einem zwischen dem Mälar und Brunkebergsmarkt gelegenen Brunnen.

Dr. Bahr's ausführlichere Analysen der festen Bestandtheile der Wässer 15b, 15c und 16a geben folgende Werthe für 100000 Th. Wasser:

Bestandtheile in	15 b	15 c	16 a
Kieselsäure	0,98	0,79	0,84
Kalisalpeter	0,11	1,34	0,38
Chlornatrium	2,74	2,17	3,55
Schwefelsaurer Kalk	5,90	5,11	3,80
Salpetersaurer Kalk	2,88	—	2,33
Kohlensaurer Kalk	13,14	8,61	7,19
Kohlensaure Magnesia	2,13	1,45	2,16
Organ. Substanz	3,26	5,44	1,95
	31,14	24,91	22,20

Die Salpetersäure wurde aus dem Verlust berechnet zu

	1,95	0,71	1,73.

Die Abdampfungsrückstände der übrigen Wässer wurden nur qualitativ untersucht. Die Brunnenwässer der Stadt enthielten unter den Erdsalzen vorzugsweise kohlensauren und schwefelsauren Kalk, weniger kohlensaure Magnesia; die Alkalisalze bestanden zum grösseren Theil

aus Natronverbindungen, besonders Chlornatrium, :
denen des Kali; Alkalicarbonat fand sich wenig.
waren in solchen Mengen zugegen, dass der Abdam]
rückstand von 100 C.C. Wasser bei Uebergiessung n
centrirter Schwefelsäure für Nase und Auge de
Dämpfe von Chlorsalpetersäure gab. Mit verdünnter
felsäure befeuchtet rochen die Abdampfungsrückstän
angesäuerte und erwärmte Melasse (Buttersäure mit
thümlich urinösem Obstgeruch). Befeuchtung der ı
ringem Säurezusatz gewonnenen Abdampfungsrücl
durch Natronlauge rief Seifen- und Häringsgeruch
(Amine); bei der Veraschung machte sich ein Geru
verbrannten Federn bemerkbar. Bei dem Wassei
trat die Salpeterreaction und die nachfolgende R
bedeutend schwächer ein als bei den andern städ
Brunnenwässern. In noch weit höherem Grade t
diese Eigenschaft die ausserhalb der Stadtthore ge
ten Quell- und Seewässer, mit Ausnahme des ein
währenden Verunreinigung ausgesetzten Wassers
in 500 C.C. Wasser aus dem pflanzenreichen Homma
wurde keine Spur Salpetersäure gefunden.

Auch die eudiometrischen Verhältnisse einige
ser sind Gegenstand chemischer Untersuchung ge
Dr. Bahr hat die Zusammensetzung der Luft vom '
Nr. 10b, 11, 15c, 16a und einem Brunnenwasser v
grossen Badergasse in der Nordvorstadt (Nr. 22),
auch der Luft von 30 Fuss und 56 Fuss Tiefe de
57 Fuss tiefen Brunnenschachtes Nr. 10b ermittel
Analyse für Wasser Nr. 16b ist von mir. Das zur
suchung bestimmte Wasser 10b wurde das eine M
gepumpt, das andere Mal in einem eigenthümliche
parat geschöpft. Im letzteren Falle wurde bei Auske
keine Rücksicht auf die Kohlensäure genommen. Di
lysen von Nr. 11 und 22 wurden mit aufgepumpter
übrigen mit an der Quelle geschöpftem Wasser
führt.

Ursprung.	Kohlensäure. Vol.-Proc.	Sauerstoff. Vol.-Proc.	Stickstoff. Vol.-Proc.	Gehalt im Wasser.
Brunnen Nr. 10b. Wasser aufgepumpt	18,074	15,668	66,258	nicht best.
Brunnen Nr. 10b. Wasser geschöpft	n. bst.	3,933	96,067	1,803 V.-Prc.
Brunnen Nr. 10b. Luft im Schacht 30 F. Tiefe	—	18,06	81,94	—
Brunnen Nr. 10b. Luft im Schacht 56 F. Tiefe	—	14,3	85,7	—
Brunnenwasser N. 11	24,585	10119	65.296	nicht best.
„ 22	3,149	18,297	78,554	„
Quellwasser Nr. 15c	31,747	8,734	59,519	2,797 V.-Prc.
„ 16a	36,165	7,624	56,211	3,527 „
„ 16b	39,1	4,6	56,3	3,23 „

Im geschöpften Wasser Nr. 10b sollte statt der angeführten 1,803 Volumprocente nach Bunsen's Gesetz unter den obwaltenden Verhältnissen 2,003 Vlprc. gefunden werden; für die Nummern 15c, 16a und 16b war

	15c	16a	16b
die Wassertemperatur	5,4°	16,4°	6,7°.
der Luftdruck	740,7 Mm.	743,6 Mm.	760 Mm.

Bezüglich der geognostischen Bedingungen, unter welchen die untersuchten Wässer sich befinden, ist Folgendes zu erwähnen. Die Brunnen der Königsinsel (Nr. 1—6 und 8) und Hornsberg (Nr. 18) liegen in Diluvialboden, der aus thonigem und mergelhaltigem Seeschlamm auf abgeschliffenen Granitklippen sich abgesetzt hat und später allmählich über das Wasserniveau hervortretend erhärtet ist. Die übrigen Brunnen- und Quellwässer gehören der grossen Sand- und Rollsteinbank zu, welche, von Nord nach Süd sich streckend, bei Stockholm wie ein Damm zwischen Mälar und Ostsee sich gelegt hat und den grössten Theil der Hauptstadt trägt. Das Wasser des auf der Westseite der Stadt ausgebreiteten Mälarsees ist sehr rein, soweit es nicht vom Strand aus Zumischungen erhält oder von dem Salzwasser der bisweilen aufsteigenden Ostsee zurückgedrängt wird. Die Årstabucht, welche die Südvorstadt bis an das Schanzenthor begrenzt, scheint einen reichen Zufluss von unterirdischem Quellwasser zu besitzen,

doch dringt auch in sie bei lang andauerndem Aufstei der Ostsee etwas Salzwasser ein, während der kaum Schritt entfernte, aber etwa 15 Fuss höher gelegene H marbysee nur durch süsses Quell- und Regenwasser speist wird. Ob die zwischen der Årstabucht und le genanntem See befindlichen Grundsborgquellen ihr Was nur von der scheidenden Sandbank, wie die noch we südlich gelegenen Feschedequellen, erhalten, oder ei Zufluss vom Hommarbysee besitzen, ist unbekannt, d ist letzteres wahrscheinlich.

Ehe die hier vorgelegten Materialien zur Beurtheil der untersuchten Wässer angewendet werden können, m man sich klar sein über die Kennzeichen guten und schle ten Wassers. Blondeau hat in einer an die französis Academie eingereichten Abhandlung folgende Behaupt aufgestellt: „Wasser mit 40—50 Hunderttausendstel gewöhnlichen unorganischen Salze ist für alle Bedürfni der Haushaltungen anwendbar, wenn nicht zugleich e erhebliche Menge thierischer oder denen ähnlicher St vorhanden ist. Wasser mit 1 Tausendstel Mineralst ist noch als Trinkwasser brauchbar, aber wird bei 1 Ze tausendstel Kalk oder Magnesia untauglich zur Bereit der Speisen, da sich Leguminosen darin hart kochen. gleichzeitiger Gegenwart von 1 Zehntausendstel or Stoffe sollte es vom häuslichen Gebrauch völlig au schlossen werden."

Herr Blondeau hat also versucht, die Anwendl keit des weniger reinen Wassers nach bestimmten Ge ten desselben an den verschiedenen gewöhnlichen Sto zu beschränken, als welche diejenigen zu bezeichnen s dürften, welche sich im Drainwasser hochgelegener, g reicher, natürlicher Wiesen finden. Bezüglich des m technischen Gebrauchs in den Haushaltungen, zur Be tung der Speisen, besonders der Leguminosen, zur B bereitung, zum Waschen u. s. w. geht das rücksicht der Erd- und Schwermetalloxydbasen wohl an und in d ser Hinsicht hat die Clark'sche Bestimmung des Hä grades von frischem und gekochtem Wasser einen unsc bar hohen Werth; in der Hauptsache aber, für den di

tischen Gebrauch des Wassers, wird es schwer sein, eine bindende Regel aufzustellen.

Von der Annahme ausgehend, dass das Wasser nur Lösungsmittel sein soll, hat man das reinste Wasser als das beste anzusehen; je nach Umständen, welche die Anwesenheit irgend eines Stoffes im Wasser wünschenswerth machen, ist es in der Regel leichter, diesen Stoff in der verlangten Menge zuzusetzen, als eine vorhandene unerwünschte Einmischung abzuscheiden. Ueber die Zulässigkeit eines Wassers, welches die gewöhnlichen Stoffe in einer Totalmenge über 25 Hunderttausendstel enthält, entscheidet am sichersten Geruch und Geschmack des sowohl frischgeschöpften als einige Tage lauwarm gehaltenen Wassers. Allerdings ist der Geschmack nur von individuellem Werth, er kann, wie man sagt, „verdorben" sein, doch zeigt die „Verderbtheit" des Geschmacks wohl nur die erfolgte Accommodation des Organismus an die Beschaffenheit der schlechteren Umgebung an, die er, ungestraft, nicht plötzlich mit einer anderen, wenn gleich besseren vertauschen darf.

Ausser der Classificirung der Trinkwässer in mehr oder weniger reines mit grösserem oder geringerem Gehalt an Alkalicarbonaten oder Alkalichloriden scheint mir die Chemie vorzüglich die Aufgabe zu haben, unterstützt von der Mikroskopie auf die Anwesenheit von als giftig und schädlich erkannten Stoffen oder Organismen zu prüfen. Unter diese sind zu rechnen alle in die Pflanzensäften nicht eingehenden Metalloxyde und Mineralsäuren; ferner alle im Fäulnisszustand befindlichen organischen Stoffe; endlich alle pflanzlichen und thierischen Organismen, deren Vitalität die ersten Angriffe der Verdauungsthätigkeit überdauert, als Schimmelbildung, Eingeweidewürmer u. s. w. Dass Wasser mit solchen Einmischungen für den diätetischen Gebrauch durch Aufkochen bedeutend verbessert wird, unterliegt keinem Zweifel, dagegen weiss ich nicht, ob die genannten Organismen durch Zusatz von Spirituosen, wie man das in Venedig zu thun und zu glauben pflegt, hinlänglich unschädlich gemacht werden.

Die letzten Fäulniss- oder Verwesungsproducte org nischer Stoffe, als Ammoniak und verwandte Amine, S petersäure, Essigsäure, Buttersäure, Quellsäure u. s. würden, so weit ihre Anwesenheit nicht den Wohlg schmack des Wassers beeinträchtigt, nicht eben gefährlic Verunreinigungen genannt werden können, wenn sie nic den Verdacht erregten, dass das betreffende Wasser z gleicher Zeit noch Stoffe einer weniger abgeschlossene Zersetzung enthält. Aus diesem Grunde gilt der Geh einer merklichen Menge Salpetersäure mit Recht als ei bedenkliche Eigenschaft eines Trinkwassers. Als eine merl liche Menge Salpetersäure aber betrachte ich 4 Hunder tausendstel, welche mittelst Eisenvitriol und Schwefelsäu bei Gegenwart von Kochsalz oder einem andern löslich Chlorid im Abdampfungsrückstand von 10 C.C. Wass leicht nachgewiesen werden können. Ohne Anwendu von Salzsäure gaben mir 0,0022 Grm. Salpetersäure (NO nur langsam die gewünschte Reaction. Absolut salpet freies Wasser wird in der Natur ziemlich selten anzutr fen sein; der Salpetergehalt *scheint mir*, ausser von d Leichtigkeit der Bildung, von den Vegetationsverhältnis abhängig zu sein, so zwar, *dass im Winter, während d pflanzliche Leben ruht, der Salpetergehalt der mit Pflanzenw zeln in Berührung stehenden Gewässer grösser ist als im Somm* Ammoniak und Amine, sowie flüchtige Fettsäuren sollt nicht in einer Menge vorhanden sein, dass ihre Gege wart im Abdampfungsrückstand von 100 C.C. Wasser nac weisbar ist; mit den Humusstoffen ist es nicht so äng lich, wenn sie beim Glühen des Verdampfungsrückstand nur nicht den Geruch verbrennender Proteinsubstan verbreiten.

Nachdem wir von den Bestandtheilen der Abdampfung rückstände gesprochen, erübrigt es, den Werth der la förmigen Bestandtheile des Wassers zu bestimmen. B treffs der übelriechenden oder übelschmeckenden Ga d. i. vorzüglich der verschiedenen Wasserstoffverbindung des Schwefels, Kohlenstoffs, Phosphors u. s. w., ist m ebenso einig, ihre Abwesenheit von gutem Trinkwass zu fordern, als man die Gegenwart der Kohlensäure—

eines den Wohlgeschmack reinen Wassers erhöhenden, wo nicht bedingenden Bestandtheils wünscht. Dagegen herrscht meines Wissens keine gemeinsame Ansicht über die Bedeutung des Stickstoffs und Sauerstoffs für die Beurtheilung der Trinkwässer. Unter gewöhnlichem Luftdruck können beide nur in geringer Menge vom Wasser absorbirt werden und für den thierischen Organismus, dessen Durst gelöscht werden soll, wird es keinen erheblichen Unterschied machen, ob er etwas mehr Sauerstoff oder Stickstoff, innerhalb der möglichen Grenzen, mit dem Wasser in die, nicht für Respiration bestimmten Verdauungswerkzeuge aufnimmt. Bei offener Wahl würde ich mich eher für den indifferenten Stickstoff entscheiden, als für den Sauerstoff, welcher in grösserer Menge störend auf die Verdauung wirken könnte.

Aber ich erachte *die Kenntniss von den Quantitätsverhältnissen des Stickstoffs und Sauerstoffs für wichtig, um danach die Genesis des Wassers zu beurtheilen.* Theils scheint mir ein Schluss auf die Tiefe, aus welcher ein Quellwasser aufsteigt, nach der Menge genannter Luftarten sicherer als nach dem Kohlensäuregehalt; theils halte ich das zwischen beiden Gasen stattfindende Verhältniss bei übrigens normaler Beschaffenheit des Wassers für den besten Maassstab des Grades der durchlaufenen natürlichen Filtration. Ich kenne in der That keinen bestimmteren Unterschied*) zwischen reinem Tagewasser, aus Flüssen und Seen, und reinem Quellwasser, als den Reichthum des ersteren und die Armuth des letzteren an Sauerstoff. Das an der Atmosphäre rinnende Wasser enthält constant auf 2 Volumtheile Stickstoff etwas mehr als 1 Vth. Sauerstoff; je besser aber das Wasser durch Humus, Thon, Sand und Gesteinsspalten filtrirt worden ist, um so ärmer an Sauerstoff wird es in Folge der stattfindenden Oxydationen sein

*) Ich erlaube mir hierbei die Aufmerksamkeit auf eine von Herrn Prof. A. Knop aufgestellte Frage zu lenken, ob nicht die Quellwässer im Allgemeinen reicher an Natronsalzen und zwar vorzüglich an Natroncarbonat, dagegen ärmer an Kalisalzen sind, als die an der Erdoberfläche verbliebenen meteorischen Wässer?

und in gleichem Grade *um so reiner von thierischen Orga* *men*, deren Gegenwart zur Zeit unter allen fremdarti Bestandtheilen am meisten gefürchtet werden muss, w man noch kein Mittel besitzt, ihre mehr oder weni schädliche Natur zu bestimmen. Ich für meine Per ziehe von zwei gleich gutschmeckenden und übrigens gleich zusammengesetzt gefundenen Wässern das sau stoffärmere vor, weil ich in dieser Eigenschaft eine G rantie der grösseren Reinheit von thierischen Organism erkenne*).

Die Beurtheilung der Wässer von Stockholm nach d vorstehenden Erörterungen hat vorwaltend ein locales I teresse; nur das Resultat scheint mir nennenswerth, da auch hier die Beschaffenheit der Wässer innerhalb d Stadt mehr von der Reinlichkeit der Bewohner als v der geognostischen Beschaffenheit der Erdschichten a hängig ist. Die Verschlechterung des städtischen Bru nenwassers beruht zum Theil auf Anhäufung von Ba schutt (Mörtel und Holzspähne), vorzugsweise aber a Anhäufung thierischer Abfälle und Auswurfsstoffe. In w chem schreckenerregenden Grade die Fäulniss solch Stoffe inmitten der meisten grossen Städte stattfind werde ich an einer andern Stelle Gelegenheit haben, da zulegen; inzwischen nur die Bemerkung, dass die gege wärtig- ziemlich allgemein gewordene Beerdigung sämm

---

*) Uebereinstimmend hiermit würde die Ansicht auszusprec sein, dass für die chemische Analyse reines Seewasser unter U ständen einem Quellwasser nachzusetzen ist, welches mehr Mine salze enthält, selbst wenn es auf dem Wege von der Quelle zur V brauchsstelle seinen eudiometrischen Charakter und seine niedrig Temperatur verloren haben sollte, aber nicht seine Reinheit von t rischen Organismen. Ob Wässer verschiedenen Ursprungs und sch bar gleicher Zusammensetzung nach der geringeren oder grösse Fähigkeit, Sauerstoff zu binden, als bessere oder schlechtere Tri wässer unterschieden werden können, diese Frage zu beantwo bedarf es eigens angestellter Untersuchungen; besonders für die urtheilung der Brunnenwässer, welche nicht freiwillig abfliess sondern nach Bedarf aufgepumpt werden, würde man daraus wi tige Aufschlüsse zu erwarten haben.

licher Leichen ausserhalb der städtischen Ringmauern die Masse der übrigens in den Städten faulenden animalischen Stoffe nur um einen kleinen Bruchtheil vermindert hat.

LV.

Ueber die Trinkwässer von Amsterdam.

Von

E. H. v. Baumhauer und F. H. van Moorsel.

Der Fremde, welcher Amsterdam besucht und fragt, wie sich diese Stadt von 250000 Einwohnern mit gutem Trinkwasser versieht, muss sich wundern, dass man eine solche Stadt an einem Ort erbaut hat, welcher an trinkbarem Wasser gänzlichen Mangel leidet, obwohl zahlreiche Kanäle die Stadt nach allen Richtungen durchschneiden, ein breiter Fluss, die Amstel, hindurchfliesst und sie zudem an einem grossen See, dem Y, gelegen ist, welcher mit dem Zuidersee zusammenhängt.

Während das Wasser der Kanäle und selbst der Amstel in der Stadt jetzt schlammig und salzig ist, führten diese Kanäle, wie der Geschichtsschreiber berichtet, noch um das Jahr 1530 ein sehr schmackhaftes und am Ende dieses Jahrhunderts und zu Anfang des 17. ein noch trinkbares Wasser.

Durch verschiedene Ursachen hat sich dieser Zustand mit der Zeit verändert. Einestheils ist das Niveau des Y's gestiegen, während die von der Amstel zugeführte Wassermenge abgenommen hat. Es hat sich allmählich Schmutz in den Kanälen angesammelt und ihr Bett erhöht, so dass das Wasser in denselben jetzt ein Gemenge von salzigem Y-Wasser, von Amstelwasser und von einem Extracte aller Arten von Unrath ist; selbst das Amstelwasser ist auf zwei Meilen von der Stadt mehr oder weniger mit salzigem Wasser aus dem Y vermengt.

Diese üble Lage hat die Einwohner gezwungen, sich anderweit mit gutem Trinkwasser zu versorgen, und schon seit langer Zeit hat man auf Schiffen das Vechtwasser in die Stadt gebracht, welches man zwei Meilen und im Sommer selbst vier bis fünf Meilen weit herbeiholen muss. Die Vecht, welche ihr Wasser aus dem Leck oder Rhein empfängt, ist durch zwei Schleusen von der Amstel abgeschlossen.

Diese Schiffe werden in andere stationäre, durch die ganze Stadt vertheilte Schiffe entledigt und von hier aus das Wasser an die Einwohner verkauft zum Preise von etwa 1 Sgr. die 30 Liter, während im Winter, wenn die Fahrt unterbrochen ist, der Preis oft bis auf das Vierfache steigt.

Ausserdem hat jedes irgend gut eingerichtete Haus einen aus Cement angefertigten Wasserbehälter, um das Regenwasser, das gewöhnliche Getränk, aufzubewahren, das jedoch meistens ziemliche Quantitäten von Bleisalzen enthält und schon oftmals Coliken verursacht hat. Darum ist ein Filter mit Holz- oder Knochenkohle in jeder Amsterdamer Haushaltung ein unentbehrliches Hausgeräth. Wenn man sorgt, dass dasselbe drei bis viermal im Jahre erneuert wird, so kann man jene schreckliche Krankheit verhüten, welche Unachtsamen schon Gesundheit und Leben gekostet hat.

Das Regenwasser in Amsterdam enthält ausserdem bemerkenswerthe Spuren von Salzsäure, welche von der Zersetzung des im salzigen Wasser vorkommenden Chlormagnesiums herrühren. Diese Säure und die Schwefelwasserstoffsäure, welche fast nie in der Atmosphäre von Amsterdam fehlen, werden vom Regen aufgenommen und helfen das in bleiernen Wasserleitungen aufgefangene Wasser bleihaltig machen.

Schon im Anfange des 17. Jahrhunderts scheint man sich bemüht zu haben, Brunnenwasser zu erhalten, aber dasselbe in wenig beträchtlichen Tiefen nicht gefunden zu haben, so dass im Jahre 1605 in einem Spital (*Oudemannenhuis*) ein Schacht von 73 Meter Tiefe gegraben worden ist, welcher längere Zeit ein sehr gutes Trinkwasser ge-

liefert hat. Später scheint derselbe jedoch verschüttet worden zu sein, so dass man jetzt nicht einmal den genauen Ort mehr kennt. Wir übergehen die in den verflossenen zwei Jahrhunderten entweder unausgeführt gebliebenen oder ohne Erfolg ausgeführten Projecte.

Im Jahre 1837 wurde eine Schachtbohrung unter Aufsicht des niederländischen Instituts auf dem Nieuwemarkt unternommen zu dem Zwecke, einen artesischen Brunnen zu erhalten. Man gelangte bis zu einer Tiefe von 172,64 Meter unter das normale Niveau des Wassers zu Amsterdam, gewöhnlich mit dem Namen *AP* (*Amsterdamsch Peil*) bezeichnet, welche daselbst 1,5 Meter unter der Oberfläche des Grundes war, wegen eines unglücklichen Zufalls jedoch (die Biegung eines Rohrs) musste dieses mit beträchtlichen Kosten verbunden gewesene Werk verlassen werden.

Geleitet durch die bei dieser Bohrung gemachte Erfahrung, dass man nämlich in einer Tiefe von 56,5 Meter nachdem man ein Thonlager von ungefähr 28 Meter durchbohrt hatte, ein Sandlager fand, das ein sehr reines und in ziemlich grosser Menge hervortretendes Wasser gab, welches bis 1 Meter unter *AP* stieg, unternahm C. P. Fries de Zeyst 1849 eine Schachtbohrung auf dem Bikkerseiland; er erreichte das Ende des Thonlagers, das hier nur eine Dicke von 11,4 Meter hatte, in einer Tiefe von 39,7 Meter und erbohrte ein sehr trinkbares Wasser, dessen Analyse wir unten finden. In demselben Jahre im Juli bohrte er einen Schacht im Lutherischen Waisenhause, wo er das Sandlager in einer Tiefe von 52,3 Meter fand, bei einer Dicke des Thonlagers von 25,7 Meter; im September 1849 bohrte er in einer Zuckerraffinerie auf der Lauriergracht. Das Sandlager wurde auf 55 Meter gefunden, während das Thonlager 26,7 Meter dick war. 1850 und 1851 bohrte er noch drei Schachte, einen auf dem Noordermarkt, einen zweiten in einer Zuckerraffinerie auf der Bloemgracht, einen dritten in einem Armeninstitut auf der Passeerdergracht. Das Sandlager wurde auf 58, 55,6 und 58,5 Meter gefunden, während die Dicke des Thonlagers 29,5, 28,6 und 23,5 Meter war. Es ist sehr merk-

würdig, dass das Wasser dieser Schachte sehr verschiede ist und die gute Erwartung, die man sich nach der Boh rung des ersten Schachtes machte, durch die andern nich bestätigt wurde. Wir werden später auf diese Schacht zurückkommen, um die Geschichte der Versorgung vo: Amsterdam mit Trinkwasser zu completiren.

Mehrere Projecte, um die Stadt durch Röhrenleitun mit Trinkwasser zu versehen, haben seit langer Zeit exi stirt, wovon nur eins in Ausführung gesetzt worden ist: Aus den Dünen in der Umgegend von Harlem hat man zu Ende des Jahres 1853 das Dünenwasser bis an die Stadt geleitet und seit jener Zeit sich beschäftigt, Röhren- leitungen durch die ganze Stadt zu legen, so dass jetzt bereits 90,000 Meter Röhren gelegt sind, welche in den letzten zwölf Monaten 2,500,000 Cubikmeter Wasser in der Stadt vertheilt haben, so dass der grösste Theil der Stadt nunmehr mit gutem Trinkwasser versehen ist.

Um diesen Ueberblick zu vollenden, erwähnen wi noch, dass das Wasser aus der berühmten Pumpe, ge nannt die *Marienquelle*, zu Utrecht in Krügen nach Amster dam gebracht wurde, dass es sich aber wegen seines hohen Preises nicht zum allgemeinen Consum eignete und fer ner, dass sich in einigen Localitäten von Amsterdam Quellen in geringer Tiefe (von 10 bis 12 Meter) finden welche ein trinkbares Wasser liefern, jedoch in zu be schränkter Quantität, während andere Quellen dieser Art welche in der Stadt befindlich sind, nur Wasser liefern welches nicht viel besser als das Wasser der Kanäle ist.

Diese Einleitung war nothwendig, um die Wahl de Wässer zu rechtfertigen, welche wir einer genauen Ana lyse unterworfen haben; diese Wässer sind:

1) das Vechtwasser aus der Nähe von Weesp, welches man, wie gesagt, auf Schiffen nach Amsterdam bringt
2) Wasser einer wenig tiefen Quelle in einem Hause an der Keizersgracht gegenüber dem Molenpad, welches für trinkbar gilt;
3) Wasser des Schachtes auf dem Bikkerseiland;
4) Wasser des Schachtes auf dem Noordermarkt;
5) Dünenwasser;

6) Wasser der Marienquelle zu Utrecht;
7) Wasser des Y.

Um die erhaltenen Resultate beurtheilen zu können, ist es nöthig, dass wir den Gang mittheilen, welchen wir bei unseren Analysen verfolgt haben.

Bestimmung der festen Bestandtheile.

Zwei Liter Wasser wurden auf dem Wasserbade in einer gewogenen Platinschale verdampft und der Rückstand bei 140° C. getrocknet. Das Resultat ist das Mittel aus vier Bestimmungen. Dieser Rückstand wurde mit kaltem ausgekochten Wasser bis zur vollständigen Extraction ausgezogen; der unlösliche Theil wurde auf einem Filter mit Gegenfilter gesammelt und in derselben Platinschale bei 140° C. getrocknet. Die Analyse zerfällt in die des löslichen und in die des unlöslichen Theils.

Unlöslicher Theil.

Der Rückstand wurde in der Platinschale mit verdünnter Salzsäure behandelt, die Solution in derselben Schale verdampft, der Rückstand stark getrocknet und wieder mit Salzsäure behandelt. Was unlöslich bleibt auf einem Filter gesammelt und verbrannt, giebt nach Abzug von zwei Filteraschen die Kieselsäure*).

Die saure Lösung wurde, nachdem sie mit Salpetersäure erwärmt worden war, mit kohlensäurefreiem Ammoniak gefällt; der geglühte und gewogene Niederschlag giebt die Quantität des Eisenoxyds und der Thonerde und ist auf Phosphorsäure geprüft worden; in der Lösung wurde der Kalk mit oxalsaurem Ammoniak, die Magnesia mit phosphorsaurem Natron gefällt.

Der unlösliche Theil einer anderen Quantität Wasser wurde in einem Geissler'schen Apparat mit Salpetersäure zersetzt zur Bestimmung der Kohlensäure.

In einer anderen Quantität des unlöslichen Salzes wurde auf Schwefelsäure geprüft, welche darin gewöhn-

---

*) Die Filter von Berzelius-Papier, immer von gleicher Grösse, lassen 0,0000 Grm. Asche.

lich fehlt, indem der schwefelsaure Kalk durch gere Auswaschen entfernt ist.

Löslicher Theil.

Die wässerige Lösung wurde mit einigen Salzsäure in einer Platinschale verdampft und de stand stark getrocknet; die Kieselsäure, das Ei Thonerde, Kalk und Magnesia sind in vorgenannte bestimmt worden. Die Schwefelsäure wurde in einer Portion als Barytsulphat bestimmt. Die Kohlens durch Zufügen einer klaren Lösung von Chlorcal Ammoniak, Sammeln des Niederschlags auf einen Auswaschen mit kochendem Wasser, Trocknen unc bestimmt worden. Da die gelbe Farbe des Niede die Gegenwart organischer Substanzen anzeigte, es nöthig, die Kohlensäure in einem Geissler'sc parat zu bestimmen. Die Menge des Kalis und wurde in einer anderen Portion der wässerigen Lös stimmt durch Ausfällung mit Barytwasser, Absc des überschüssigen Baryts mit kohlensaurem Am Verdampfen der Lösung und Glühen des Rück welcher von Neuem wieder in Wasser gelöst, filt in einer gewogenen Platinschale mit Salzsäure ve wurde; der geglühte Rückstand giebt die Menge de natriums und Chlorkaliums an; als Gegenprobe wu selbe Quantität Barytwasser und kohlensaures Ar auf dieselbe Weise behandelt; wir haben in der probe 1 bis 4 Milligrm. Rückstand gefunden, der gefundenen Menge der Alkalien abgezogen werde

Die Chlormetalle wurden in Wasser gelöst Platinchlorid das Kali bestimmt, während das Na der Differenz berechnet wurde.

Die Menge des Chlors kann nicht in der wä Lösung bestimmt werden, indem das Chlorma während des Verdampfens theilweise zersetzt w diesem Grunde wurde frisches Wasser genommen Chlorgehalt als Chlorsilber bestimmt.

Zur Bestimmung der Kohlensäure haben Methode befolgt, welche wir von allen vorgesc

für die beste halten. Zu einem Liter frischen Wassers in einem Ballon wurde eine klare Lösung von Chlorcalcium und Ammoniak gefügt, zum Kochen erhitzt und der zuvor verschlossene Ballon zum Absetzen des Niederschlags einige Zeit bei Seite gestellt. Nach dem Absetzen wurde die klare Lösung von dem Niederschlage abdecantirt, der Ballon von Neuem mit kochendem Wasser gefüllt, umgeschüttelt und, nachdem der Niederschlag sich abgesetzt, wieder decantirt, und dieses so oft wiederholt, bis das Waschwasser nicht mehr auf Kalk reagirte. Der Niederschlag wurde auf einem trockenen und gewogenen Filter mit Gegenfilter gesammelt und in einem Theile desselben die Kohlensäure mittelst eines Geissler'schen Apparats bestimmt. Da der kohlensaure Kalk stark am Ballon adhärirt, so sucht man ihn zuerst so viel wie möglich wegzunehmen und spült darauf den Ballon mit Salzsäure aus und fällt in dieser Lösung den Kalk mit oxalsaurem Ammoniak; der oxalsaure Kalk wird ausgewaschen und geglüht und das Gewicht des kohlensauren Kalkes zum Gewicht des obenerwähnten Niederschlags hinzuaddirt; auf diese Weise findet man die ganze Quantität der Kohlensäure, die in dem Wasser enthalten ist, und hat nur nöthig, die gebundene Kohlensäure, welche im löslichen Theile und im unlöslichen Rückstande gefunden ist, davon abzuziehen, um die freie Kohlensäure oder die Bicarbonate zu finden.

Untersuchung auf Salpetersäure, Phosphorsäure und Arsensäure.

In einer grossen, gut verzinnten Kupferschale wurde eine Quantität von 20—50 Liter des Wassers im Dampfbade verdunstet und der getrocknete Rückstand mit kaltem ausgekochten Wasser behandelt, die Lösung in einen Literkolben filtrirt und bis zur Marke angefüllt. In 100 C.C. dieser Lösung legt man ein gewogenes Stück reinen Kupfers, fügt etwas Salzsäure hinzu, erhitzt das Ganze zum Kochen, schliesst während des Kochens den Kolben luftdicht und lässt ihn 24 Stunden an einem warmen Orte unter zeitweiligem Umschütteln stehen; nach dieser Zeit

wird das Kupfer gewaschen und getrocknet t Gewichtsverlust dient zur Berechnung der Salpete

In allen untersuchten Wässern hatte die w Lösung des Rückstandes eine alkalische Reaction Wässer enthielten Eisenoxyd. Auf die Gegenw Phosphor- und Arsensäure musste daher in den lichen Rückstande untersucht werden. In einem des in Salpetersäure gelösten Rückstandes wurde Gegenwart von Phosphorsäure mittelst einer Lös molybdänsaurem Ammoniak in Salpetersäure gepr anderer Theil des unlöslichen Rückstandes wurde in felsäure gelöst und in einem kleinen Marsh'sc parat geprüft.

Prüfung auf Jod.

Zehn Liter Wasser wurden in einem Porcell verdampft unter Zusatz von reiner Kalilauge, de stand mit Alkohol behandelt und die alkoholische von Neuem verdampft, dieser Rückstand in einer Menge Wasser gelöst, mit ein wenig Stärke gemi mit Untersalpetersäure zersetzt. Diese Methode zi allen anderen vorgeschlagenen Methoden vor.

Bestimmung der organischen Substanzen und des Amm

Die Bestimmung des Ammoniaks ist in den Wässern, welche organische Substanzen enthalt schwierig; diese organischen Substanzen enthalt wir in der Mehrzahl dieser Wässer gefunden habe stoffhaltige Materien. Wir haben die Bestimmung schiedene Weise versucht, aber die Resultate wa ungleich; wir haben einige Liter mit Schwefels gesäuerten Wassers verdampft bis auf ein Zehnt Volumens, und den Rückstand in einem Kölbc Aetzkali erwärmt; die Dämpfe wurden durch ei Salzsäure gefüllten Apparat geleitet, während von Zeit Luft durch den Apparat gesogen wurde; wir das Kochen über eine Stunde fortsetzten, war beim Oeffnen des Kolbens ein Geruch nach Ar wahrnehmbar; dieses Ammoniak kann nicht von

niaksalzen herrühren, sondern muss den sich allmählich zersetzenden stickstoffhaltigen Materien zugeschrieben werden; die Gegenwart der letzteren gab sich noch durch einen anderen Versuch zu erkennen; als der mit Aetzkali geglühte feste Rückstand des Wassers in verdünnter Salzsäure gelöst wurde, zeigte sich eine blaue Färbung von Berlinerblau.

Die Bestimmung der organischen Materien ist ebenfalls mit unübersteiglichen Schwierigkeiten verknüpft, wir haben sie auf die folgende Weise zu bestimmen versucht, können der Bestimmung aber wegen der möglichen Irrthümer keinen grossen Werth beilegen. Wir haben das Wasser mit Salzsäure verdampft und den Rückstand stark getrocknet und ihn dann zu wägen versucht, welches jedoch wegen der Anwesenheit des Chlorcalciums schwierig ist. Der Rückstand ist darauf geglüht worden, in Salzsäure wieder aufgelöst, verdampft, getrocknet und abermals gewogen, die Differenz der beiden Wägungen sollte die Quantität der organischen Materien und der Ammoniaksalze angeben. Verschiedene mit demselben Wasser angestellte Versuche ergaben sehr abweichende Resultate, deren Ursache in der grossen Hygroskopicität des Rückstandes, wie in der mehr oder weniger weit vorgeschrittenen Decomponirung des Chlormagnesiums zu suchen ist.

Aus diesen Gründen haben wir nur selten die Quantität der organischen Materien und des Ammoniaks bestimmen können; in diesen Fällen sind dieselben als Verlust in Rechnung gebracht.

Wir haben in der Tafel die Resultate unserer Analysen zusammengestellt; was die Berechnung betrifft, so ist zu bemerken, dass wir in dem löslichen Theile die Kieselsäure mit dem Kali, und wenn sie im Ueberschuss vorhanden war, mit dem Natron vereinigt haben; die Schwefelsäure ist mit dem Kalk, ein Ueberschuss derselben mit dem Natron, die Salpetersäure mit dem Kali, die Kohlensäure mit dem Natron und dem Rest des Kalis verbunden worden; die kleinen Mengen von Eisenoxyd und Thonerde sind nicht als mit Säuren verbunden berechnet, das erstere war wahrscheinlich als Eisenoxydul in einem Ueberschuss

freier Kohlensäure gelöst; der Rest der Basen ist a Chlorüre berechnet, während der Ueberschuss an Base wahrscheinlich mit organischen Säuren verbunden war.

Im unlöslichen Theile ist die Schwefelsäure mit de Kalk vereinigt; ihre Quantität war immer sehr gering der schwefelsaure Kalk war meistens in dem Ueberschu des Wassers gelöst; die Kieselsäure ist getrennt ange führt, eben so wie das Eisenoxyd, die Thonerde und di Spuren von Phosphorsäure; der Rest der Basen ist mi der gefundenen Kohlensäure vereinigt und bei eine Ueberschuss die Basen als organische Salze angegeben.

In Betreff des Wassers vom Noordermarkt ist zu e wähnen, dass es in dem Augenblicke, wo es aus de Schachte kommt, vollkommen klar ist, sich aber, selb in geschlossenen Gefässen aufbewahrt, sogleich trübt u in einigen Tagen einen rothbraunen Niederschlag abset welchen wir gesondert analysirt haben.

Das Wasser von Bikkerseiland, obgleich auf dieselt Weise erhalten, bleibt fast vollkommen klar.

Die gewöhnlichen Brunnen der Stadt, welche nur b zu einer geringen Tiefe gebohrt sind, haben beinahe da selbe Wasser wie die Kanäle. Wir haben es nicht fi nöthig gehalten, davon ausführliche Analysen zu mach und haben uns darauf beschränkt, den fixen Rückstan die Menge des Chlors, der Schwefelsäure, Kieselsäure, d Kalks, der Magnesia und der Thonerde zu bestimme Die Wässer der drei Schachte 1) bei dem Amstel (Ho gesluis), 2) bei dem Leydener Thor und 3) bei dem Th genannt Zaagpoort haben die folgenden Resultate ergeb in einem Liter:

	I.	II.	III.
Rückstand	5,634	4,332	4,042
Chlor	2,242	1,542	1,601
Schwefelsäure	0,168	0,036	Spur
Kieselsäure	0,089	0,054	0,069
Kalk	0,302	0,234	0,177
Magnesia	0,480	0,316	0,393
Thonerde u. Eisenoxyd	0,027	0,029	0,051.

Wir haben oben gesagt, dass die Zusammensetzung der Wässer aus den durch Herrn Fries gegrabenen Schachten sehr verschieden ist; die Vergleichung des Wassers vom Noordermarkt mit der des Wassers von Bikkerseiland giebt den Beweis dafür, während die Schachte im Lutherischen Waisenhause, in der Zuckersiederei auf der Lauriergracht, in der Zuckersiederei auf der Bloemgracht und der Schacht in dem Armeninstitut auf der Passeerdergracht ein Wasser von beinahe derselben Zusammensetzung wie das des Noordermarktes liefern; im Allgemeinen sind sie noch sehr salzhaltig.

Herr Harting giebt in seinen Untersuchungen über das Terrain unter der Stadt Amsterdam, welche in dem Bericht der ersten Classe des Königl. Niederländ. Instituts, Band V, 1852, mitgetheilt sind, ein Profil des Terrains unter Amsterdam, worin wir die folgenden zwölf Schichten antreffen.

I. Torfboden.
II. Blauer Thon.
III. Sandiger Thonmergel.
IV. Torf enthaltender Thon.
V. Sand.
VI. Gelbgrauer sandiger Mergel.
VII. Sand.
VIII. Harter Thonmergel.
IX. Thon mit Diatomeen.
X. Fetter Mergel.
XI. Compacter Thonmergel.
XII. Sand.

Obgleich die Quantität des Rückstandes in dem Wasser dieser Schachte nur wenig differirt, so ist doch die Zusammensetzung des Wassers vom Noordermarkt und die des Wassers von Bikkerseiland sehr verschieden; obgleich der Schacht auf Bikkerseiland sehr nahe dem Y gelegen ist und der des Noordermarkt davon viel weiter entfernt, so ist dennoch die Quantität des Chlornatriums in dem Wasser des letzteren beinahe doppelt so gross, als in dem Wasser von Bikkerseiland, dagegen ist die

Quantität der kohlensauren Alkalien in dem letzte Wasser mehr als viermal grösser, während die Carbon von Kalk und Magnesia darin beträchtlich vermindert si Alles führt darauf hin zu glauben, dass der Urspru dieser beiden Wässer derselbe ist; sie sind ein Gemen von Regenwasser und von Y-Wasser. Die von den H ren F. J. Stamkart und C. J. Matthes in Betreff d Brunnens vom Noordermarkt gemachten Untersuchung haben gezeigt, dass eine Beziehung zwischen den mitt ren Höhen des Y's und des Wassers im Schachte sta findet von der Art, dass, wenn das Y-Wasser steigt od fällt (bei der Fluth und Ebbe), das Wasser des Schacht seinen Variationen ungefähr 6 Stunden später folgt, o gleich das mittlere Niveau des Schachtes ungefähr 1,0 Meter unter dem Niveau des Y's bleibt; eine solche C incidenz findet nicht Statt zwischen den Variationen d Niveaus im Schachte und dem des Wassers der Kanä deren Niveau variirt, je nachdem das Wasser der Amst durch die Schleusen abgesperrt oder zugelassen wird.

Was ist nun aber die Ursache der verschiedenen Z sammensetzung des Wassers der beiden Schachte, welc denselben Ursprung haben? Wir glauben, dass sie eine Umstande zuzuschreiben, welcher, obwohl noch nicht b wiesen, doch sehr wahrscheinlich ist; das salzige Wass indem es durch ein Terrain filtrirt, welches kohlensaur Kalk enthält, unterliegt einer Veränderung, welche, ol gleich sich nicht in den Proben im Laboratorium bewer stelligen lassend, wohl im Grossen in der Natur möglic ist; das Chlornatrium wird durch den kohlensauren Kal decomponirt und in das Wasser gelangt kohlensaures Na tron, daher es auch nur sehr wenig kohlensauren Kal und Magnesia enthalten kann und diese natürlich in Form von Bicarbonaten, wie solches auch aus der Analyse her vorgeht. Die Untersuchungen des Herrn H. Rose übe die Zersetzung der unlöslichen Sulphate durch kohlen saure Alkalien machen diese Vorstellungsweise sehr wah scheinlich.

	Wasser von Weesp.	Dünen-wasser.	Wasser vom Noordermarkt.	Wasser von Bikkers-eiland.	Wasser von der Kaisers-gracht.	Wasser aus dem Y.	Wasser von Utrecht.	
ium	0,0777	0,0361	0,7555	0,4491	0,2986	4,1347	0,3452	Löslich in Wasser.
nonium		Spur	0,0436		Spur			
ium			0,0019					
nesium	0,0134	0,0106	0,0399	0,0007	0,0018	0,7946		
ures Natron			0,0801	0,4585	0,0177			
ures Kali			0,0308				0,1177	
res Kali	0,0006	0,0013	0,0024	0,0021	0,0030	0,0020	0,0405	
aurer Kalk	0,0235	0,0136	0,0013	0,0046	0,0065	0,1380	0,0663	
l und Thon-	0,0036	0,0002	Spur	Spur				
. Natron	0,0154	0,0130			0,0290	0,5907		
ures Kali	0,0002	0,0006			Spur			
. Magnesia							0,1078	
res Natron				0,0092				
m					0,0954	0,1525		
		0,0066			0,0191		0,0980	
	0,0029	0,0006					0,0336	
aterien und	0,0194	0,0134	0,0186	0,0185	0,0491	0,1135		
	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur	
rer Kalk	0,0759	0,1662	0,2152	0,1052	0,5196	0,0615	0,4646	Unlöslich in Wasser.
Magnesia	0,0153	0,0176	0,0460	0,0175	0,0551		0,0244	
re	0,0093	0,0085	0,0223	0,0200	0,0476	0,0055		
l, Thonerde								
phorsäure	0,0031	0,0013	0,0024	0,0020	0,0125	0,0015	0,0084	
aurer Kalk		0,0038				0,0170		
	0,0069					0,0035		
			0,0438			0,0540		
aterien und	0,0172	0,0106	0,0593	0,0046	0,0260	0,0800		
rer Kalk			0,0021					Sediment.
Magnesia			0,0002					
l			0,0186					
re			0,0003					
aterien			0,0009					
densäure	0,1655	0,1489	0,3736	0,3292	0,2151	0,1951	0,3377	
	(84 C.C.)	(76 C.C.)	(189 C.C.)	(167 C.C.)	(103 C.C.)	(99 C.C.)	(172 C.C.)	

LVI.

Ueber Dauglish's Methode der Brodbereitung.

Von

A. Oppenheim, Dr. phil.

Graham veranstaltete im Jahre 1826 Versuche, um die Alkoholmenge zu bestimmen, welche bei der Gährung des Brodes erzeugt, beim Backen verloren wird. Er berechnete sie auf 0,3 bis 1,0 p.C. des angewandten Mehles. Bald bemächtigte sich die öffentliche Aufmerksamkeit des Gegenstandes. Es ward berechnet, dass bei der Brodbereitung in London 300,000 Gallonen Weingeist jährlich in die Luft gehen und die Militairbäckereien in Chelsea (London) wurden berühmt durch eine vergebliche Ausgabe von 20,000 £, um den gebildeten Weingeist zu condensiren und zu sammeln.

Seitdem sind verschiedene Mittel vorgeschlagen worden, um die Gährung des Brodes zu umgehen. Sie beruhen meistens auf der Erzeugung einer auflockernden Gasart aus Salzen, die mit dem Teige gemischt werden, aus zweifach kohlensaurem Natron und Weinsäure oder Salzsäure, oder auch aus kohlensaurem Ammoniak, das sich im Backofen verflüchtigt. Das letztere wird in Zwiebackfabriken und in Militairbäckereien Englands noch heute benutzt. Liebig's Grundsatz, die Anwendung von Chemicalien, ihrer möglichen Verunreinigungen wegen, bei der Bereitung von Nahrungsmitteln zu vermeiden, und noch mehr die von Vogel mitgetheilte Erfahrung, dass so zubereitetes Brod an Lockerheit hinter dem gewöhnlichen Brode zurückstehe, haben die Anwendung dieser Mittel jedoch sehr beschränkt.

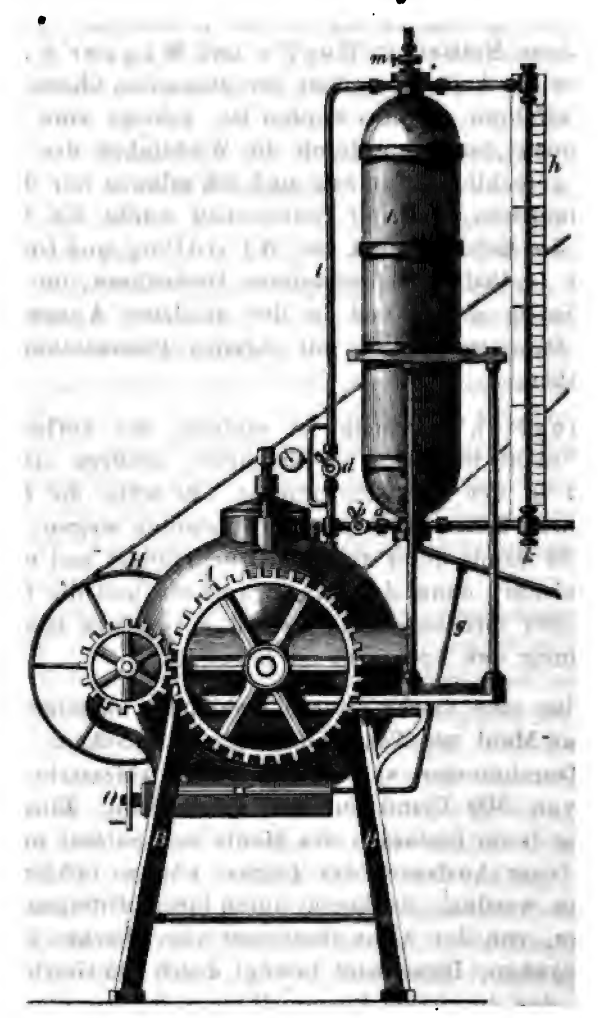
Frei von ihren Mängeln ist eine neue und höchst erfolgreiche Methode zur Auflockerung des Brodes, welche 1856 von Dr. Dauglish beschrieben und zuerst in Carlisle ins Leben gerufen wurde. Seitdem sind auch

Portsmouth und in London Bäckereien errichtet worden, welche auf dieselbe Weise ohne Gährung grosse Mengen guten und schmackhaften Brodes produciren. Obgleich durch kurze Notizen in Kopp's und Wagner's Jahresberichten die Aufmerksamkeit der deutschen Chemiker auf diess Verfahren gelenkt worden ist, scheint eine nähere Betrachtung desselben durch die Wichtigkeit des Gegenstandes gerechtfertigt zu sein und ich erlaube mir dieselbe zu übernehmen, weil mir Gelegenheit wurde, die Mittheilungen des Erfinders und von Wr. Odling und Dr. Wormandy (enthalten in besonderen Broschüren, im *Journal of the Society of Arts* und in der neuesten Ausgabe von Ure's *Dictionary of Arts*) mit eigenen Beobachtungen zu vergleichen.

Dauglish's Princip ist einfach, die auflockernde Luftart nicht im Teige zu erzeugen, sondern sie fertig gebildet in den Teig einzuführen. Er wählt die Kohlensäure ihres hohen Absorptionscoëfficienten wegen, indem er Wasser damit unter starkem Druck sättigt und mit dem Mehl mischt, dann den Druck aufhebt und die Kohlensäure unter fortwährendem Kneten entweichen lässt. Die Einrichtung des Apparates ist folgende:

A ist eine starke eiserne Hohlkugel, bestimmt, um darin das Mehl mit Wasser und Salz zu mischen. Sie hat einen Durchmesser von 3 Fuss und widersteht einem Druck von 300 Pfund auf den Quadratzoll. Eine obere Oeffnung (zum Einlassen des Mehls und Salzes) und eine untere (zum Auslassen des Teiges) können luftdicht verschlossen werden. Senkrecht durch ihren Mittelpunkt geht eine Axe, von der Arme (bestimmt zum Mischen des Teiges) ausgehen. Diese wird bewegt durch ein Getriebe von Rädern, das durch den Riemen *H* mit einer Dampfmaschine in Verbindung steht. *L* ist ein inwendig verzinntes Kupfergefäss, unten durch die Röhre *a*, oben durch die Röhre *l* mit dem Mischgefässe *A* zusammenhängend. Diese Röhren können durch die Hähne *b* und *d* abgeschlossen werden. Das Gefäss *L* steht ferner durch den Hahn *m* mit einem Wasserreservoir in Verbindung. Unten mündet die

in eine Rosette ausgehende Röhre *k* in dasselbe ein, wel
mit dem Gasreservoir zusammenhängt.



Der Process wird auf folgende Weise geleitet.
Gasometer wird mit Kohlensäure (erhalten aus Kreide
Salzsäure) gefüllt. Versuche, dieselbe durch Glühen
Kreide in eisernen oder thönernen Retorten unter Ue
leiten von Wasserdampf zu erhalten, gaben ungün
Resultate. Die Gefässe platzten. Durch den Hahn m

is Gefäss *L* mit 20 Gallonen (200 Pfund) Wasser versehen. Ein Sack Mehl und 3 bis 4 Pfund Salz werden das Mischgefäss *A* gethan, das darauf luftdicht verschlossen wird. Aus beiden Gefässen wird dann der grössere Theil der Luft entfernt. Darauf wird das Wasser in *L* unter einem Drucke von 200 Pfund auf den Quadratzoll mit Kohlensäure gesättigt. Dieselbe tritt durch die Rosette der Röhre *k* ein und was von ihr aus der Wassersäule wieder austritt, geht durch die Röhre *l* in das Mischgefäss *A* über. So werden gleichzeitig beide Gefässe mit einer condensirten Atmosphäre gefüllt und das Wasser gesättigt. Sobald der Druck von 200 Pfund auf den Quadratzoll erreicht ist, wird der Hahn *b* geöffnet und die nöthige Menge Wasser in das Mischgefäss eingelassen. Die Mischarme werden jetzt in Bewegung gesetzt, der Druck wird allmählich bis auf 100 Pfd. erniedrigt und die entweichende Kohlensäure lockert den Teig im Momente seiner Bildung auf. Nach 4 bis 6 Minuten wird der Hahn bei *O* geöffnet und der zähe aufgelockerte Teig fliesst unter allmählich sich verringerndem Drucke in passende Zinngefässe oder Körbe aus. Eine gebogene Stange, welche bei *O* in das Mischgefäss eintritt (in der Zeichnung weggelassen) und seine Wände berührt, dient dazu, um die letzten anhängenden Reste des Teiges zu lösen.

Das übliche Gewicht der Brode beträgt 2 Pfd. („*Half-quartern-loaves*") und um sie herzustellen, werden, nach Augenmaass, 2 Pfund 4 Quentchen Teig in die Gefässe eingelassen. Diese werden nun in eiserne Rahmen umgekehrt, welche neben einander auf den Rand des eigenthümlich construirten Ofens gesetzt werden. Wenn der Teig in den Backofen eintritt, so ist er nämlich ungewöhnlich kalt. Theilweise weil kaltes Wasser zum Kneten angewandt worden, theilweise weil das entweichende Gas Wärme bindet, ist seine Temperatur ca. 25° C. unter der Temperatur von gewöhnlichem Brodteig. Er dehnt sich deshalb langsamer im Backofen aus, als gewöhnliches Brod, und verlangt besondere Vorsicht, damit sich die obere Kruste erst im letzten Moment der Operation bilde. Diese Vorsichtsmassregel ermöglicht es zugleich, das Was-

ser des Teiges rascher zu verdunsten, also die Backun in kürzerer Zeit vorzunehmen, als gewöhnlich. Für die sen Zweck hat Dauglish einen Ofen construirt, dem e den Namen eines „Wanderofens" giebt, weil der aus eisei nen Platten bestehende Boden, auf welchem die Brod liegen, Theil einer Kette ohne Ende bildet, die über zw Räder läuft, deren Geschwindigkeit man regeln kan Diese Platten werden von unten geheizt; nur im hinter Theile des Ofens wird ihm von oben Hitze zugeführt. D Teig tritt an der einen Seite in ihn ein, durchläuft sein Länge von 40 Fuss innerhalb einer Stunde und tritt aus gebacken an der anderen Seite aus.

Unter den Vortheilen des Dauglish'schen Verfah rens tritt die grosse Reinlichkeit und Schnelligkeit dessel ben sofort ins Auge. Von dem Moment an, wo das Meh die Mühle verlässt, bis da, wo das fertige Brod aus dem Ofen kommt, wird es von keiner Hand berührt. Fün Stunden, welche durch Gährung, und 3 Stunden, welch gewöhnlich durch Kneten und Backen eines Sackes Meh in Anspruch genommen werden, sind hier zusammen a 1½ Stunden reducirt. Die Unabhängigkeit des Verfahre von den Zufälligkeiten der äusseren Temperatur, von de Beschaffenheit der Hefe und des Mehls ermöglicht es fe ner, unter allen Umständen ein gleichmässiges Produ hervorzubringen. Die Vermeidung aller Nebenproducte de Gährung, der Essigsäure, der Buttersäure, der Milchsäur der Umwandlungsproducte des Klebers ist noch besonde zu berücksichtigen. Nasses Mehl enthält bekanntlich hä fig metamorphosirte stickstoffhaltige Bestandtheile, welc ihm beim Gähren eine braune Farbe ertheilen und häuf die Bildung eines lockeren Teiges unmöglich mache Nach Miège Monris ist ein der Diastase ähnlicher B standtheil der Kleie, das Cerealin, der Ausgangspu dieser Veränderung. Nach Chevreul kann dieselbe ei treten auch wenn das Korn sorgfältig von seiner äusser Haut befreit war. Die Bäcker wirken ihr häufig dur Zumischen von Alaun entgegen, einer Reaction, die dur Liebig theilweise erklärt ist.

Kleber wird durch Essigsäure und Milchsäure lösli

durch Alaun wieder unlöslich gemacht. Durch Dauglish's Verfahren wird die Benutzung geringerer Mehlsorten ermöglicht, ohne dass das Brod desshalb an Güte verliert, und für die Benutzung von Alaun fällt bei ihm der Grund weg. Noch directer nützt es dem Bäcker dadurch, dass es Maschinenarbeit für Handarbeit substituirt, durch Verkürzung der Arbeitszeit, die Nachtarbeit unnöthig macht, und so mehrere Krankheitsursachen aus seinem Gewerbe entfernt.

Endlich noch verdient die ökonomische Seite des Verfahrens hier um so mehr der Berücksichtigung, als sie zusammenhängt mit der chemisch wichtigen Frage nach dem Gewichtsverlust des Mehls durch die Gährung.

Die bisherigen Angaben gründen sich auf zwei verschiedene Methoden, nämlich 1) auf die Bestimmung des bei der Gährung entstehenden Alkohols (Graham), und 2) auf Versuche über die Ausbeute einer sorgfältig überwachten Backung (Heeren, Dingler's Journal Bd. 131). Eine dritte Methode, gegründet auf die Untersuchung des Verhältnisses der gasförmigen zu den festen Bestandtheilen im Brode, hat zu Irrschlüssen geführt, weil die durch den Teig entweichende Kohlensäure nicht mit in Anschlag gebracht wurde. Einen Beweis für die Grösse der entweichenden Gasmenge liefert Dauglish durch die Thatsache, dass, um einem Biscuitteig, welcher Fett enthält, nach seinem Verfahren dieselbe Lockerheit wie dem Brode zu ertheilen, die Hälfte der gewöhnlich angewandten Menge Gas genügt. Das Fett verhindert bis zu einem gewissen Grade das Entweichen des Gases; ebenso wirken klebrige Substanzen, wie z. B. gekochtes Mehl.

Kochsalz ertheilt dem Mehl dieselbe Eigenschaft in geringerem Grade und eine zu grosse Menge Kochsalz verhindert, wie ich der Angabe eines Bäckers entnehme, die Bildung eines lockeren Teiges, weil es der Kohlensäure den Weg versperrt, während ungesalzenes Brod aller Kohlensäure den Austritt erlaubt und daher zusammenfällt. Die Angabe, dass das Verhältniss der gasförmigen Bestandtheile zu den festen = 2 : 1 sei, ist zu niedrig gegriffen. Die folgende Betrachtung, auf Dauglish's Ver-

suche gegründet, führt zu einem sicherern Re
Dauglish's Mischgefäss fasst 10 Buschel. Wenn
3½ Buschel Mehl mit Wasser gemischt werden, so n
sie nur die Hälfte des ursprünglichen Raumes ein.
Kohlensäure in einen lockeren Teig verwandelt, fü
das Gefäss gerade aus. 1½ Theile feste Substanz
10 Theile Teig, in welchen also 1 Theil fester S
mit 5 Theilen Gas gemischt ist. Im Ofen nimmt
lish's Brod das doppelte Volum an. Wir werden
Wirklichkeit nicht stark abweichen, wenn wir die
hältnisse auf durch Gährung entstandenes Brod i
gen, und wir erhalten so ein Resultat, das mit d
derweitig gewonnenen ziemlich übereinstimmt. Die
schnittliche Wassermenge eines Laibes Brod von 4
Gewicht beträgt 42,5 p.C. Dasselbe enthält also
Gran Wasser und 16,100 Gran feste Substanz. 422
der letzteren ist unorganische Materie, 15,6775 Gran
und Kleber. Ein 4-Pfund-Laib Brod hat einen Cubi
von $9 \times 6{,}5 \times 5 = 292$ C.-Zoll. Neun Zehntel die
lumens = 262,8 Cubikzoll sind luftförmig, von de
doch nur die Hälfte = 131,4 Cubikzoll der Kohl
resp. der Gährung ihren Ursprung verdankt. 131,4
zoll Kohlensäure wiegen 62 Gran, und da ein Aequ
Traubenzucker (198) vier Aequivalente Kohlensäu
bildet, so entsprechen 62 Gran Kohlensäure eine
luste von 140 Gran Zucker oder kaum einem Proc
angewandten Menge Stärke und Kleber. Aus Gra
Versuchen berechnet sich der Verlust auf 0,7 bis 2
Heeren bestimmt ihn auf 1,5 p.C. des angewandten
Dem Verluste durch Gährung und gleichzeitig de
ringen Verluste an Mehl, welches durch Verstäu
offenen Räumen verloren geht, sollte der ökono
Gewinn des Dauglish'schen Verfahrens entsprech
gab ihn vor mehreren Jahren auf 11 p.C. an. Die
war offenbar zu hoch gegriffen. Die verhältniss
kurze, vielleicht früher zu kurze Zeit, welche da
im Ofen blieb, mag mehr als die übliche Menge
darin zurückgehalten haben, und mehr als nach de
tigen Vervollkommnungen darin enthalten ist. Die ne

Angaben Dauglish's entsprechen der oben gemachten Voraussetzung. Danach werden aus 280 Pfd. (einem Sack) Mehl 192 Laib Brod von 2 Pfund gewonnen. Nach Angaben, die ich einem erfahrenen und gebildeten Bäcker (Herrn Bonthron in London) verdanke, erhält man bei dem alten Verfahren etwa 188 oder 190 Zwei-Pfund-Brode aus dem Sack Mehl. Danach ergiebt Dauglish's Verfahren also einen Mehrgewinn von 1 bis 2,1 p.C. Obgleich zu dieser Ersparniss noch die an Zeit und Arbeitskraft kommt, so ist der Verkaufspreis des Brodes heute noch um ein Unbedeutendes höher, als der von gewöhnlichem Brode. Der Geschmack des „*aërated bread*" sagt den meisten Leuten zu. Es ist frei von jeder Säure und würde aus diesem Grunde vielleicht fade sein, wenn nicht ein grösserer Zusatz von Salz dem Mangel entgegenwirkte. In diätetischer Beziehung wird es fast allgemein empfohlen. Die Gegner desselben stützen ihre Meinung auf die Ansicht, es sei für die Verdauung nothwendig, dass die Stärkekörner durch Gährung aufgebrochen werden, und auch die durch sie hervorgebrachten „Extractivstoffe" erleichtern die Verdauung: eine Ansicht, die wohl schwerlich jemals durch Versuche begründet worden ist.

Die Production dieses Brodes in London entspricht gegenwärtig dem Consum von 30 Sack Mehl täglich. Diese Menge ist nicht als ganz gering anzusehen, wenn man bedenkt, dass nur eine Fabrik zu ihrer Hervorbringung vorhanden ist und dass die wenigen Jahre ihrer Existenz nicht hinreichen konnten, das grosse Publicum für das Verfahren zu gewinnen.

London, Januar 1861.



Die herrliche Idee Bessemer's, das Roheis
wohl abgemessene Entkohlung unmittelbar in (
zu verwandeln, statt diesen, wie bisher, durch n
Schmelzen der äusserst schwierig zu sortirenden
von Cementstahl zu bereiten, der seinerseits d
kostspielige und unsichere Methode des Glühens i
aus Stabeisen gewonnen ward, welches letztere
chemischen Eigenschaften nach, als das natürli
product aller Eisenindustrie, doch noch allgen
Ausgangspunkt für alle Eisenwaaren von niedrige
lengehalt als dem des Roheisens, trotz seiner hö
ständlichen Herstellung, bildet — diese herrlich
nun endlich in das Stadium der Verwirklichung
dass ihre industrielle Ausführbarkeit nicht meh
felt wird. Die ersten grösseren Versuche sind zw
vor fünf Jahren in England angestellt worden, s
vor zwei Jahren, nachdem man während ungefäl
naten mit der Methode auch in Schweden exp
hatte, betrachteten die Männer der Praxis die
mer'sche Stahlbereitung als eine müssige und h
lose Erfindung, weil dieselbe nie ein homogenes, s
freies Product liefern könne. Leider war die Wi
nicht im Stande, jene verurtheilende Behauptu

Auch die eisernste Geduld musste bei so erfolglosen ersuchen ermüden, selbst wenn die Geldkrisis vom Jahre 857 nicht gleichzeitig zu haushälterischer Sparsamkeit nst gemahnt hätte — und der Besitzer des Eisenwerkes dsken in Gestriksland, Herr Consul Göranson, war ntschlossen, alle weiteren Versuche mit der Bessener'schen Stahlbereitung einzustellen.

In diesem traurigen Zustande fand ich die Angelegenheit, als mich eine Amtsreise Ende Juni 1858 in die Nähe von Edsken führte und mit Herrn Göranson bekannt nachte. Ich wohnte einer Stahlblasung bei; ich sah, dass die befolgte Methode viel zu wünschen übrig liess, aber bei näherer Besprechung der Verhältnisse befestigte sich nir mit unwiderstehlicher Gewalt die Ueberzeugung, dass man mit Einhaltung eines mehr naturwissenschaftlichen Weges als dem des rohen Probirens nach den Kunstregeln der gewöhnlichen Eisenindustrie wohl zu einer gewissen Herrschaft über die einwirkenden Umstände müsse gelangen können.

Diese Ueberzeugung gewann ich vorzüglich durch die Thatsache, dass die Selbstverbrennung*) des Gusseisens

*) Ich spreche von einer Selbstverbrennung des Roheisens während der Bessemer'schen Stahlbereitung, weil ich die vom Urheber der Methode gehegte Ansicht auch jetzt noch nicht aufgegeben habe, dass nämlich die Entkohlung des weissglühenden Eisens auf einer unmittelbaren Oxydation durch die eingeblasene Luft beruht, in ähnlicher Weise als man aufspritzende Tropfen des eben vom Hohofen rinnenden Eisens oder als man eine Stahlfeder in Sauerstoffgas mit lebhaftem Funkensprühen verbrennen sieht, nur dass sie nicht wesentlich durch vorerst gebildetes Oxyd oder durch Frischschlacke bedingt wird, so wichtig auch die Gegenwart dieser Körper für die Frischung bei verhältnissmässig niedriger Temperatur ist, um den Sauerstoff der Gebläseluft auf das Eisen zu übertragen. Das schliesst nicht aus, dass unmittelbar gebildetes Eisenoxyd (oder Eisenoxydul) zur feinen Vertheilung des Sauerstoffs durch die Eisenmasse dienen kann, indem es in dem flüssigen Metall mechanisch einmengbar ist, wie Thon (oder auch Luft) mit Wasser angerührt werden kann. Das eigenthümliche gewaltsame Aufkochen des Eisens, das man mitunter im Bessemer'schen Ofen oder selbst während des Abzapfens in die Coquillen beobachtet, scheint darauf zu beruhen,

gabe, der Abkühlung so Herr zu werden, dass i
Belieben, und nicht nach Zufall, härteren oder v
Stahl oder Schmiedeeisen erzeugen könne.

Bezüglich des ersten Punktes musste man
chen, auf welche Weise man am sichersten und
digsten der Abkühlung vor und während der Er
entgegenwirken könne.

Mit je höherer Temperatur das Eisen in den
gebracht wird, desto leichter oxydirt es sich. I
würde sein, das Roheisen direct vom Hohofen in d
ofen fliessen zu lassen; wo das nach den örtlic
hältnissen nicht thunlich ist, muss man sein Au
darauf richten, die Giesskelle, welche das Rohe
nehmen soll, vorher möglichst zu erhitzen und
ster Zeit in den Stahlofen zu entleeren. Mit
Sorgfalt ist dem Stahlofen vor Aufnahme des E
eine möglichst hohe Temperatur zu geben. Zu
Anheizung eignet sich Coke am besten, wenn ni
dessen Berührung einen ungünstigen Einfluss
schmelzende Holzkohleneisen ausübt.

Ebenso sehr war darauf zu achten, dass nich
geblasene Luft, statt durch Unterhaltung des
nungsprocesses die Temperatur zu erhöhen, viel
Abkühlung beschleunigte. Obgleich das Eisen

denden Verbrennungsproducten des Kohlenstoffs oder der festen Kohlenwasserstoffverbindungen, so verschwindet doch dieser Vortheil in dem Grade, als der Sauerstoff der Luft nur theilweise verbraucht wird und der Rest gleich dem Stickstoff der Luft, statt Wärme zu geben, Wärme entführt. Selbst die Schnelligkeit der Oxydation ist von Bedeutung, denn je schneller die Verbrennung des Eisens verläuft, um so mehr übersteigt die Wärmebildung die unmöglich ganz zu vermeidende Wärmeleitung nach aussen.

War diese erste Aufgabe, nämlich die Temperatur des verbrennenden Eisens hinlänglich hoch und damit zugleich das Eisen dünnflüssig zu erhalten, gelöst, so konnte man mit ziemlicher Sicherheit auch auf die Erreichung des andern Zieles hoffen, auf das Ziel eines willkürlichen Abschlusses der Oxydation bei mehr oder weniger vollständiger Decarbonisation des Roheisens. Die Gewichtsmenge des eingeblasenen Sauerstoffs im Vergleich mit der Gewichtsmenge des eingesetzten Roheisens musste ein um so sicherer Maasstab für den Verlauf des Processes werden, je gleichartiger die übrigen Bedingungen von einer Operation zur anderen gegeben wurden. In erster Reihe musste hierbei die Gleichartigkeit des Ganges im Hohofen als Bedingung eines gleichartigen Roheisens gefordert werden. Wenn auch der calorische Effect verbrennenden Eisens nicht wesentlich geändert werden kann durch die Unterschiede im Kohlenstoffgehalt des grauen oder halbirten Eisens oder des Spiegeleisens, oder selbst durch Unterschiede im Mangangehalt und anderer Beimengungen, so scheint doch die Vermuthung gerechtfertigt, dass durch diese Verhältnisse die Neigung des Eisens zur Oxydation ganz bedeutend beeinflusst werde. Besonders möchte der Mangangehalt des Roheisens von entscheidendem Einfluss sein, weil mir das Mangan vor allen anderen Bestandtheilen des Roheisens geschickt erscheint, wie ein Zunder die Oxydation einzuleiten und zu unterhalten. Mit der Erzeugung eines fortwährend gleichartigen Roheisens hängt auch die Gleichartigkeit der Temperatur zusammen, wenn man nur immer mit gleicher Sorgfalt die Abkühlung des

nungsgrad vorkommen. Bezüglich der Luft ist m
Gleichmässigkeit zu beachten in deren Temper
Feuchtigkeitsgehalt, in deren Druck und Schı
sowie Richtung und Vertheilung. Nach den lel
Beobachtungen des Königl. Preuss. Oberinspec
scheint ein grösserer Feuchtigkeitsgehalt der I
Temperaturerniedrigung im Hohofen zur Folge z
eine ähnliche Wirkung dürfte die Feuchtigkeit
im Stahlofen äussern. Eine höhere Temperatur
scheint vortheilhaft, weil sie der Abkühlung d
entgegenwirkt, dagegen dürfte dieser Vortheil ı
aufgewogen werden durch die damit verbundene
nung der Luft. Der Druck der eingeblasenen L
nach der Höhe der Eisensäule bemessen werden
zu durchbrechen ist; er muss den Druck der E
noch um etwas übertreffen, um das Einströmen d
in die Formen zu verhüten. Jeder Ueberschuss tr
bei, die Schnelligkeit der Luftströmung durch d
zu befördern, also die Entweichung der Luft aus
sen, ohne völlige Ausnutzung des Sauerstoffs,
schleunigen. Mit Einhaltung dessen wird eine V
rung der Eisensäule oder mit anderen Worten: e
streckung des Ofens in der Höhenrichtung auf Ko

masse eindringt und je länger sie darin zurückgehalten wird, um so leichter muss die Entkohlung des Eisens vor sich gehen. Zugleich hat man in der eingeblasenen Luft den einfachsten Rührapparat, um die innigste Mischung des mehr oxydirten mit dem noch weniger entkohlten Eisen zu bewirken, worauf ein kurzes Stehenlassen des flüssigen Eisens im Ofen*) zur Abscheidung der noch eingemengten Schlackentheilchen auf die Oberfläche des schwereren Metalls genügen dürfte.

Die hier dargelegten Ansichten vom Wesen der Bessemer'schen Stahlbereitung schienen von der Wahrheit nicht sehr abzuweichen; sie erklärten einige Beobachtungen und zeigten, auf welche Weise die ferneren Versuche zu führen wären. Sie erklärten, dass Anwendung erhitzter Gebläseluft ohne Nutzen war, dass im Gegentheil die Stahlbereitung während des Winters bessere Resultate lieferte als während des Sommers; dass eingeblasener Wasserdampf den Gang des Stahlofens sehr verschlechterte, dass Einführung von Kieselsäure, Kohlenstaub und Braunsteinpulver mit der Gebläseluft in den Stahlofen ebenso erfolglos war, als eine Ladung des Ofens mit den gekörnten Stahlabfällen oder Schlacken einer früheren Schmelzung, dass dagegen ein Mangangehalt des Roheisens die Entkohlung wesentlich fördern müsse.

Bezüglich dessen, was in Zukunft zu geschehen habe, schien es wohl deutlich, dass eine Verbesserung des Hohofenganges, eine stärkere Anheizung der Schöpfkellen und des Stahlofens, eine beschleunigte Ueberfüllung des Roheisens vom Hohofen in den Stahlofen, eine Verengerung des letzteren zur Hervorbringung einer höheren Eisensäule, eine Verstärkung des Druckes der Gebläseluft und vorzüglich die Anwendung einer einzigen Reihe Formen statt der bisher gebrauchten zwei Reihen zu einem regelmässigen Gang der Stahlbereitung beitragen werde, doch

*) In sehr sinnreicher Weise verschliesst Herr Bessemer nach vollendeter Entkohlung durch von der Gebläseluft bewegte Thonpfropfen die Formen von innen gegen das von aussen eindringende Eisen.

glaubte ich den Rath geben zu müssen, alle weiteren Experimente so lange ganz zu unterlassen, bis man einen wissenschaftlich gebildeten Chemiker gewonnen habe, der den Gang der Operationen durch sorgfältig ausgeführte Analysen aufhellen könne. Eine vergleichende Untersuchung von Proben des eingesetzten Eisens, vor und während des Stahlblasens, sowie von den gleichzeitig gebildeten Schlacken und dem Endproducte, dem fertigen Stahl oder weichen (vielleicht stickstoffhaltigen) Eisen*) genommen, musste Einsicht in die allmähliche Verwandlung des Roheisens und in die Rolle der mehr oder minder zufälligen Begleiter des Eisens, als des Mangans, der Kieselsäure u. s. w., geben. Die wichtigsten Aufschlüsse aber dürfte man von einer Untersuchung der aus dem Stahlofen strömenden Gase erwarten; durch sie erhält man ein Bild von der Betheiligung der Gebläseluft an der Entkohlung des Eisens, theils in wie weit der Sauerstoff bei diesem oder jenem mechanischen Arrangement des Ofens und der Formen, mehr oder weniger vollständig, verbraucht wird, theils in welchem Verhältniss die Verbrennung des Kohlenstoffs zur Oxydation des Eisens und dessen Begleitern steht.

Eigenthümliche Umstände liessen jedoch den Besitzer des Eisenwerkes auf Benutzung der von den vorgeschlagenen wissenschaftlichen Untersuchungen zu verhoffenden Aufschlüsse verzichten und ein weiteres Experimentiren auf gut Glück vorziehen.

In der That schien auch das Glück hold zu sein. Mit Einführung der oben angedeuteten Verbesserungen gewann die Stahlbereitung unzweifelhaft an Sicherheit. Besonders

---

*) Das weiche Eisen, was mitunter statt Stahl durch zu w[illegible] geführte Entkohlung gewonnen wurde, war grossblätterig krystallinisch im Bruch, wenig zäh und weicher als gewöhnliches Schmiedeeisen, übereinstimmend mit den Eigenschaften, wie sie vom Stickstoffeisen berichtet werden. Die Zähigkeit lässt sich vielleicht durch wiederholtes Ausrecken und Zusammenschweissen (Gerben) vermehren. Die kohlenstoffärmsten Sorten solchen Eisens dürften sich zur Herstellung von Ankern, Leitungsdrähten u. s. w. für galvanische Zwecke eignen.

rtheilhaft zeigte sich die Beschränkung der Formen auf ne einzige Reihe nahe am Boden des Stahlofens, indem erdurch bewirkt ward, dass sämmtliche Gebläseluft die isensäule in deren gesammten Höhe durchdringen musste, ie viel oder wie wenig das Eisen auch aufschäumen iochte, während vordem die von der oberen Reihe einblasene Luft mehr oder weniger unbenutzt, also abkühlnd, durch die geringere Menge darüber stehenden Eiens entwich. Zahlreiche und theuere Versuche kostete agegen die Beantwortung der Fragen, welche Weite der 'ormen, welche Anzahl und Richtung derselben, welche Windpressung ist für die gegebenen Verhältnisse des Stahlfens die zweckmässigste?

Betreffend die Richtung der Formen war es wohl bei ler Cylindergestalt des Ofens das Natürlichste, die Luft von der Peripherie nach dem Centrum einzublasen; bei gehöriger Pression drang die Luft auf solche Weise in aufsteigender Bogenlinie nach der Mitte der Eisenmasse, hob sie gleich einer Fontaine gegen die Decke des Ofens und liess beim Entweichen das Eisen an den Wänden des Ofens zu erneutem Kreislauf zurücksinken. Man hatte aber zur Zeit den Formen eine etwas excentrische Stellung gegeben, um das Eisen in eine rotirende Bewegung zu versetzen. Wozu das nützen sollte, war dem Hüttenpersonal nicht klar, genug die Einrichtung war so getroffen und an dem so eingerichteten Ofen versuchte man weitere oder engere Formen mit schwächerer oder stärkerer Pression, doch ohne entscheidende Erfolge. Man stellte dann die Formen einmal central und fand dabei eine deutliche Verschlechterung des Ganges, zu Folge einer auffallenden Abkühlung des Eisens während des Blasens. Man kehrte darauf zur excentrischen Stellung der Formen zurück, aber mit Verdoppelung ihrer Anzahl und beobachtete eine ebenso auffallende Temperatursteigerung im Eisen, als kurz zuvor Abkühlung mit den central gerichteten Formen*). Von diesem Tage an (Ende

*) Die aus der doppelten Anzahl (10) Formen excentrisch eingeblasene Luft scheint demnach hinreichend in das rotirende Eisen

Juli 1858) ging die Stahlbereitung unvergleichlich sic rer als früher, weil man die Erzeugung und Erhaltu des nöthigen Hitzgrades mehr in seine Gewalt bekomn hatte, aber die Methode hat seit dieser Zeit nicht Fortschritte gemacht, die man damals zu hoffen bere tigt war, und wird wohl auch nur langsam sich forte wickeln, so lange man die Ausführung der von mir i gedeuteten wissenschaftlichen Untersuchungen für üb flüssig hält. Ueber die technische Seite der Besseme schen Stahlbereitung sind durch Herrn Hüttendirec Grill erschöpfende Berichte in den Annalen des schw dischen Eisencontors mitgetheilt worden.

LVIII.

Ueber das Verhalten der aus Kieselsäu bestehenden Mineralien gegen Kalilauge.

Von

Rammelsberg.

(Aus d. Monatsber. d. Königl. Preuss. Acad. d. Wissensch. Decbr. 186

In seiner wichtigen Abhandlung über den amorph Zustand der Körper hat Fuchs mit Recht die Kieselsäu als Beispiel gewählt, das Verhältniss vom Quarz zum Op festgestellt und gezeigt, dass jener von Kalilauge nur w nig, dieser aber, selbst in Stücken, leicht aufgelöst werd wenn gleich manche Abänderungen (Hyalith) weit schw rer auflöslich sind als andere, und namentlich schwer

---

einzudringen und von ihm hinreichend lange zurückgehalten zu we den, dass ihr Sauerstoff vollständiger als bei centraler Einblasu zur Oxydation verwendet wird. Eine ähnliche Einrichtung dürf überall da zweckmässig sein, wo eine Flüssigkeit zur Absorpti oder Waschung eines Gases (z. B. bei der Leuchtgasfabrikation i den Kalkwassertrögen) angewendet wird.

als die künstlich dargestellte, fein zertheilte amorphe Säure. Fuchs hatte gefunden, dass Chalcedon und Feuerstein theilweise in Kalilauge auflöslich seien; er erklärte sie demgemäss für Gemenge von Quarz und Opal, welcher letztere ihren Wassergehalt und ihr etwas geringeres spec. Gewicht bedinge. Er behauptete, dass alle jene *dichten* Kieselsäuremassen, welche so häufig sind, in opalfreie und opalhaltige unterschieden werden müssen, und dass Hornstein und Kieselschiefer zu jenen, Chalcedon und Feuerstein zu diesen gehören.

Neuerlich hat Hr. H. Rose in einer wichtigen Abhandlung über die verschiedenen Zustände der Kieselsäure*) die natürlich vorkommenden dichten Massen derselben, wie Chalcedon und Feuerstein, im wesentlichen für Quarz erklärt, und ihre leichtere Angreifbarkeit durch Reagentien aus Gründen der Analogie als Folge ihres dichten Zustandes betrachtet.

Da dichte Massen möglicherweise Gemenge sein können, da die Quarz- und Opalbildung auf nassem Wege erfolgt ist, so wäre es möglich, dass die Ansichten von Fuchs und H. Rose, jede bis zu einem gewissen Punkte, richtig wären, d. h. dass es Chalcedon, Feuerstein etc. gäbe, der aus Quarz, und solchen, der aus Quarz und Opal bestände.

Ich habe eine Reihe von Versuchen angestellt, um zu sehen, ob Kalilauge ein Mittel abgebe, Quarz und Opal neben einander zu erkennen, ja ihrer Menge nach zu bestimmen. Es würde diess der Fall sein, wenn der reine Quarz kaum angegriffen würde von einer Lauge, die den Opal noch mit Leichtigkeit auflöst. Allein dem ist nicht so. Manche Opale selbst werden sehr allmählich aufgelöst; der Gang der Löslichkeit der dichten Kieselsäuremassen ist nicht so constant, dass man einen beträchtlich leichter löslichen Antheil (Opal) von einem evident schwerer löslichen (Quarz) zu unterscheiden wagen dürfte.

---

*) Pogg. Ann. Bd. 108, p. 1 u. dies. Journ. LXXXI, 223.

[redacted]

	Specifisches Gewicht.	Verlust über Schwefelsäure.	beim Glühen.	Gesammtmenge.	nach dem Kochen mit Kalilauge.				
					I.	II.	III.	IV.	V.
Derber weisser Quarz. Querbach . .			27		97,76	— 94,96	— 92,25		
Grauer Hornstein. Schneeberg . . a.		0,37	1,86	2,23	87,18	— 85,0			
b.		0,45	1,90	2,35					
Achat. Sachsen	2,661	0,13	0,26	0,39	97,57				
Chalcedon. Färröra . . . . a.	2,624	0,20	0,39	0,59	92,8	— 82,6	— 79,9		
b.		0,21	0,37	0,58					
Chalcedon Ungarn.									
A. Durchscheinend	2,567	0,60	1,24	1,84	78,66	— 10,61	— 8,30	— 6,12	
B. Trübe		1,17	1,43	2,60	65,0	— 9,3			
Chrysopras . . . . A. a.	2,623	1,00	1,08	2,08	14,4 (Dieser Chr. ist=97,0 Kieselsäure, 0,4 Thonerde etc., 0,5 Kalk u. Magnesia.)				
b.		0,94	1,14	2,08					
B.	2,635	0,59	1,24	1,83	92,24	— 56,98	— 49,41		
Feuerstein, sogenannter Flintenstein . und	2,614 2,598	0,31	1,10	1,41	7,66	— 6,62			
Feuerstein. Rügen.									
A. Durchscheinend	2,62	0,20	1,20	1,40	79,8	— 67,3	— 51,9	— 38,1	— 26,6
B. Trübe		0,13	1,12	1,25	51,5	— 44,8	— 39,5		
Hyalith. Walsch	2,185	0	3,25	3,24	19,86	— 9,66	— 9,66		
					13,10	— 9,77			
geglühter					45,9	— 30,4	— 21,0		
Halbopal. Grochau	2,101			6,55	7,21				
Halbopal. Vallecas.									
A. Bräunlich	2,216	8,26	3,49	11,75	39,21	— 29,73	— 18,47		
					(Dieser H. enthält 74,65 Si. 10 Äl, 3,6 Mg.)				
B. Weiss		1,78	2,76	4,54	53,53	— 22,26	— 19,18		
Kieselsinter. Geisir		3,41	5,42	8,83	4,8.				

Nebenstehende Tabelle enthält die Resultate der Arbeit, bei das specifische Gewicht stets am groben Pulver benmt ist, der Gewichtsverlust über Schwefelsäure immer nach wiederholten Wägungen constanter ist, und die ckstände erhalten wurden, indem man das feine Pulver t einer Kalilauge aus 1 Theil Kalihydrat und 3 Theilen isser ½ Stunde kochte, und dabei immer so viel Lauge hm, dass die Menge des Alkalis die zwanzigfache von r des Minerals war. Der schwach geglühte Rückstand t mit I bezeichnet. Wurde er derselben Operation in leicher Weise (d. h. mit neuer Lauge) wiederholt unterrorfen, so sind seine Mengen mit II, III etc. bezeichnet.

(Siehe die Tabelle.)

Wollte man glauben, dass in dem Fall, wo die Menge les Rückstandes sich nicht mehr bedeutend vermindert, das Aufgelöste in Opalmasse, der Rückstand in Quarzmasse bestehe, so gäbe es Chalcedon, der bis 92 p.C. Opal enthielte, Chrysopras bis 84, Feuerstein bis 91 p.C. Dann müsste aber das specifische Gewicht weit geringer sein, als es wirklich ist; es könnte von der Zahl 2,2 nicht sonderlich abweichen.

Daraus folgt wohl, dass man die dichten Mineralien: Chalcedon, Chrysopras, Feuerstein als *dichten Quarz* zu betrachten habe, dem allerdings bisweilen, z. B. in Gestalt kieselschaliger Organismen in Feuersteinen, kleine Mengen amorpher Kieselsäure beigemengt sein können. Ihre Auflöslichkeit in Kalilage ist kein Beweis, dass sie grössere Mengen amorpher Kieselsäure enthalten, und es ist auf diesem Wege überhaupt nicht zu entscheiden, ob beide Arten der Kieselsäure neben einander vorhanden sind.

Analog ist das Verhalten gegen Fluorwasserstoffsäure. Wenn dieselbe, wie v. Kobell gefunden hat, gewisse Stellen und Schichten dichter Kieselsäuremassen leichter angreift als andere und als krystallisirten Quarz, so beweist diess nicht, dass jene aus amorpher Säure bestehen. Man darf mit H. Rose nur sagen, dass ein dichter Körper durch Reagentien leichter angreifbar sei als grössere ausgebildete Krystalle.

LIX.
Notizen.

1) *Ueber einige Selenverbindungen.*

Als Nachtrag und theilweise Berichtigung zu Mittheilungen Little's (s. dies. Journ. LXXIX, 254) d nachfolgende Notizen Dr. H. Uelsmann's (Ann. d. C u. Pharm. CXVI, 122).

Selenwasserstoff, nach Wöhler durch Erhitzen von in einem langsamen Strom trocknen Wasserstoffs be ist bei —15° noch gasförmig. Es wurde für die Da lung der nachfolgenden Verbindungen direct, im Ge mit dem überschüssigen Wasserstoff, in die zu zers den Lösungen der Metallsalze geleitet.

Selenarsenik, $AsSe_3$, aus einer schwach salzsaure sung von arseniger Säure gefällt, ist getrocknet rothb schmilzt bei 260° zu einer schwarzen Masse, die an erstarrt und muschligen Bruch hat. Leicht in Alk mit dunkelrothbrauner Farbe löslich, die Lösung Luft augenblicklich zersetzt. Von Salpetersäure wi

rnde Blättchen, anscheinend von der Zusammen-
$AsSe_6$, hinterlässt.

antimon, $SbSe_3$, aus Brechweinsteinlösung gefällt,
en ein sammtschwarzes Pulver, welches bei 146°
zusammensintert und grau wird, bei Glühhitze
und zu einer grauen feinkörnig krystallinischen
rstarrt. Es verliert, in Wasserstoff erhitzt, nur
ıeil Selen. In heisser Kalilauge löst es sich mit
ber Farbe.

zinn. Einfach-Selenzinn, SnSe, aus Zinnchlorür-
erhalten, ist dunkelbraun, fast schwarz, nicht
ıar, noch zersetzbar in Glühhitze ohne Luftzutritt.
man 1 Aeq. Zinn mit 2 Aeq. Selen im Kohlen-
ım zusammen, so bildet sich unter Feuererschei-
d Sublimation von Selen eine geschmolzene hell-
rossblättrig krystallinische Masse von SnSe. —
fach-Selenzinn, $SnSe_2$, aus Zinnchloridlösung gefällt,
elorangefarben, trocken hellrothbraun. Es verliert
hitzen in Wasserstoff die Hälfte Selen, und löst
das vorige, leicht in ätzenden und Schwefelalka-
ıalyse 43,01—44,83 p.C. Sn, Rechnung fordert
l.

wolfram, WSe_3, aus mit Selenwasserstoff behan-
zweifach-wolframsauren Natron mittelst Schwefel-
fällt ist schwarz, getrocknet glänzend, leicht lös-
itzenden, Schwefel- und Selen-Alkalien. Beim Er-
erwandelt es sich in WSe_2.

molybdän, wie das vorige dargestellt, ist braun,
ts durch eine schmutzig blaugraue Verbindung
ıigt.

wismuth, $BiSe_3$, aus wenig salpetersaurer Lösung
its gefällt, ist schwarz, schmelzbar, unlöslich in
und Schwefelalkalien, leicht in Salpetersäure

gold, $AuSe_3$, aus Goldchloridlösung erhalten, ist
amorph und verliert beim Erhitzen alles Selen.
säure zieht das Selen aus.

quecksilber. Durch Zusammenschmelzen beider Sub-
gleichgültig in welchen Verhältnissen, bildet sich

stets die Verbindung HgSe, welches als braun
flüchtig ist und sich in stahlgrauen glänzenden Kry
verdichtet. Leitet man Selenwasserstoff in Quecl
chloridlösung, so entsteht zuerst ein weisser Niede
2HgSe + HgCl, ehe die schwarze Verbindung Hg
ausscheidet. Die weisse basische Verbindung is
durch Salpetersäure zersetzbar und wird durch Natr
in die schwarze Verbindung 2HgSe + $\dot{\text{Hg}}$ verwand

Selenkadmium, CdSe, ist dunkelbraun und ent
mit Salzsäure Selenwasserstoff.

Selennatrium, sowohl auf trocknem als auf nassen
erhalten, ist farblos. Es löst sich schwer in Wass
scheidet sich daher bald nach dem Einleiten von
wasserstoff in die Natronlauge aus. Durch Auflö
der Wärme und Erkaltenlassen bekommt man lange
farblose Krystalle, die an der Luft sogleich roth w

---

2) *Bestimmung des Silbers.*

Auf das Verhalten der Jodstärke gegen Silb
welches Pisani (s. dies. Journ. LXX, 382) beobacht
F. Field eine titrirende Bestimmung des Silbers ge
(*Chem. News. Vol. II. No.* 29. *p.* 17). Die Empfindlichl
Methode ist sehr gross und wird noch durch die l
Wahrnehmbarkeit des Endes der Reaction erhöht.
Chlorsilber wirkt allmählich zersetzend ein und
die Jodstärke. Daher kann allenfalls auch Chlor
wendung des Verfahrens anwesend sein, inzwische
besser, dessen Anwesenheit, wenn irgend möglich,
meiden. Von Quecksilber muss durchaus die Flü
frei sein, weil dieses eben so wie Silbersalz die J
entfärbt. Die übrigen Metalle, deren niedrigere Oxy
stufen die Entfärbung ebenfalls hervorbringen, lass
durch Behandlung mit Salpetersäure unschädlich
Nur Antimon, weil es schwierig vollständig in A
säure übergeht, kann die Zuverlässigkeit der Meth
einträchtigen.

Der Verf. verfährt folgendermaassen: Statt eine titrirte Lösung von Jodstärke wendet man eine solche von Jod in Jodkalium an und tropft sie in die mit etwas klarem Stärkewasser versetzte Silberlösung so lange bis die blaue Färbung bleibend ist. Das Silbersalz bereitet man durch Auflösen in Salpetersäure, Abdampfen nahe zur Trockne, Zersetzen mit überschüssigem kohlensauren Kalk und Auflösen in sehr schwacher Essigsäure. Wenn das zu untersuchende Material sehr reich an Kupfer ist, dann lässt sich wegen der blauen Färbung der Flüssigkeit das Ende der Reaction schwer oder gar nicht erkennen.

---

3) *Ueber den Pektolith.*

Die geringe Uebereinstimmung der bisherigen Analysen dieses Minerals hat J. D. Whitney veranlasst, einige Wiederholungen anzustellen, da ein sehr reichlicher Vorrath reinen Materials aus dem Tunnel der Erie-Eisenbahn durch den Bergen-Hügel vorlag (Sillim. Amér. Journ. XXIX. No. 86. p. 205).

Da nach dem Verf. die Schwierigkeit der Analyse hauptsächlich in der reinen Abscheidung der Kieselsäure lag, so hat er auf diese besondere Sorgfalt verwendet. Das Resultat der Analysen dreier verschiedener Specimina war:

	1.	2.	3.		Sauerstoff.
$\overline{Si}$	54,82	54,76	54,27		28,942
$\dot{Ca}$	33,12	32,88	32,83		9,379
$\dot{Mn}$	0,66 }	1,16 }	1,24		0,290
$\dot{Fe}$	0,26 }				
$\dot{Na}$	8,78	9,17	8,94		2,306
$\dot{H}$	2,36	2,03	2,72	(aus d. Verlust)	2,44

Die directe Bestimmung des Wassers bei +80° C. ergab für 2. 3,03 p.C., für 3. 2,75 p.C.; letzteres war anscheinend das reinste.

Betrachtet man die Kieselsäure als $\dddot{Si}$ (das Ato des Si = 21), so ergiebt sich die Formel $\dot{Na}_3\dddot{Si}_4$ + 4 + 3$\dot{H}$, die in 100 Th. verlangt:

$\dddot{Si}$	54,22
$\dot{Ca}$	33,73
$\dot{Na}$	9,33
$\dot{H}$	2,74

---

4) *Vorkommen von Titaneisen.*

Eine unerschöpfliche Quelle von Titanerz finde nach St. Hunt (*Chem. News. Vol. II. No.* 31. *p.* 41) in C In der Bai St. Paul am Lorenz, 60 Meilen unterhall beck, giebt es mehrere Ilmenit-Lager in einem ge teten feldspathhaltigen Gestein. Eines davon ist 30 lang und 90 Fuss mächtig, und ein anderes noch res soll in der Nachbarschaft davon existiren. Das dicht, oft grobkörnig, von 4,56—4,66 spec. Gew enthält:

48,60	Titansäure
37,06	Eisenoxydul
10,42	Eisenoxyd
3,60	Magnesia
99,68	

In einigen Partien des Erzes findet man re rothe Körner von Rutil eingesprengt.

Auch in den silurischen Gesteinen Ost-Canada in Sutton und Brome, findet sich Eisenerz mit meh weniger Titangehalt, und bei St. François, etwa 60 südlich von Quebeck kommt im Serpentin ein 4 mächtiges Lager eines Eisenerzes vor, welches zu Magneteisen und zu $\frac{1}{3}$ aus Titaneisenerz besteht.

Bestätigt sich Chenot's Angabe, dass Titan mi eine Legirung von sehr merkwürdigen Eigenschaft det, so ist für die Gewinnung derselben kein Man Titan zu befürchten.

---

5) *Gehalt verschiedener Kohlen an Chlor.*

Der bekannte Salmiakgehalt des wässrigen Destillationsproductes der Steinkohlen hat J. Leadbetter veranlasst, verschiedene schottische Kohlen quantitativ auf ihren Chlorgehalt zu untersuchen (*Chem. News. Vol. II. No.* 46. *p.* 218). Es wurden zu dem Zweck je 1000 Grm. derselben mit Wasser ausgekocht und im Filtrat durch Silbernitrat das Chlor ermittelt. Nachher äscherte man dieselben Kohlen ein und suchte in der Asche den Chlorgehalt. Bei keiner der letzteren konnte jedoch eine bestimmbare Menge gefunden werden (wohl desshalb, weil die starke Hitze beim Verbrennen der Coke die Chloride verflüchtigt hatte).

Es enthielten die Kohlen an Chlor:

	p.C.	In der Tonne.
von Lesmahagow	0,0153	2383
„ Boghead	0,01237	2939
„ Bank	0,0173	2712
„ Knightswood	0,0198	3103
„ Bartons Holm	0,00928	1454
„ Monkland	0,0278	4363
„ Thankerton	0,00495	775
weiche Kohle	0,00495	775

---

6) *Oxalsaures Quecksilberoxyd explodirt.*

Beim Trocknen des Quecksilberoxalats in einem Sandbade (die Temperatur ist nicht angegeben) beobachtete P. Hart (*Chem. News. Vol. II. No.* 31. *p.* 46) eine äusserst heftige Explosion, welche die Trümmer des Gefässes weit umherschleuderte. Die Quantität des Salzes betrug nicht mehr als 2—3 Unzen. Ob sich dabei dasselbe erst zum Oxydulsalze reducirte, welchem man die Zersetzung unter Explosion mehr zuschreibt als dem Oxydsalz, war nicht zu constatiren.

---

7) *Flüchtige Basen der Fäulniss.*

Wenn Fleisch von Thieren oder Fische in einer der Fäulniss überlassen wird, so dass Luft hinzutri die flüchtigen Producte mittelst eines Aspirators eine Platinchloridlösung gezogen werden, so bilde nach Cr. Calvert (*Chem. News. Vol. II. No.* 35. *p.* 8 gelber Niederschlag, der bemerkenswerthe unbel Basen enthält. Diese bestehen aus Kohlenstoff, Sti(Wasserstoff, Schwefel (11 p.C.) und Phosphor (6 p.C haben, wenn man sie durch Kalilauge oder Erhitze dem Platinsalze austreibt, den fürchterlichen Geru Fäulniss. Der Verf. hat sich davon überzeugt, dass phor und Schwefel nicht in Gestalt ihrer Wasserst bindungen bei der Fäulniss frei werden, sondern zu de menten der Base gehören. Weitere Mittheilungen er sich vor.

---

8) *Ueber das Kreosot.*

Die Beobachtung, welche Fairlie über die drigung des Siedepunkts des Kresylhydrats bei der lation machte (s. dies. Journ. LXIII, 294), wofür e Grund in der Entstehung von Phenylhydrat zu glaubt, haben auch Gladstone und Dale ge (*Chem. News. Vol. II. No.* 36. *p.* 18), als sie Kresyl durch Chlorcalcium trocknen wollten. Nach lange war die ursprünglich farblose Flüssigkeit dunkel we geworden, das Salz zerflossen und ihr Siedepunk 200—210° auf 190—200° herabgesunken. Bei der l lation blieb eine schwarze klebrige Materie als Ret rückstand. Ein gleiches Ergebniss zeigte sich be Behandlung des Kreosots mit Chlorzink.

Die Verf. empfehlen es als eine zweckmässig thode, um aus käuflichem Kreosot krystallisirtes Pl hydrat zu erhalten, dasselbe mit Chlorcalcium ein

hinzustellen und es dann in einer Frostmischung hlen.

9) *Der Glossecolit Shepard's*

Pisani (*Compt. rend. LII*, 310) untersucht worden. ıeral, welches dem Halloysit nahe steht, findet Dade, Georgia (V. St.). Das Mineral ist unschmelz- dem Lõthrohre und giebt ein schönes Blau mit aurem Kobalt. Schwefelsäure greift es in der n. Es besteht aus:

Kieselsäure	40,4
Thonerde	37,8
Talkerde	0,5
Wasser	21,8
	100,0.

10) *Fournetit.*

e (*Compt. rend. LII*, 310) hat dieses Mineral, wel- bei Beaujeu (Rhônedep.) findet, wiederholt ana- mit seinen früheren Resultaten übereinstimmend

Kupfer	32,0
Blei	12,0
Schwefel	23,0
Eisen	3,0
Arsenik	8,0
Antimon	22,0

was die rohe Formel giebt: $\left\{ \begin{array}{l} 3Cu_2S \\ 3Pb_2S_3 \\ PbS \\ FeAs. \end{array} \right.$

Prüfung des Leuchtgases auf Schwefelkohlenstoff.

Herzog (Chem. Centralblatt 1861. No. 1) geschieht ng so, dass man das Leuchtgas langsam durch

eine Mischung von 5 Tropfen concentrirter wässriger Bleizuckerlösung mit 60—70 Tropfen einer gesättigten Lösung von Ammoniak in absoluten Alkohol leitet. Ist Schwefelkohlenstoff vorhanden, so entsteht alsbald eine Färbung der Flüssigkeit, sodann ein gelblicher, bei längerer Einwirkung des Gases auch wohl bräunlicher Niederschlag. Bei Anwesenheit von Kohlensäure wird der Niederschlag natürlich heller. Die Reaction erklärt sich aus der von Zeise und Debus untersuchten Einwirkung des Schwefelkohlenstoffs auf Ammoniak und der Erzeugung den zunächst sich bildenden Ammoniakverbindungen entsprechender Bleiverbindungen.

---

12) *Darstellung von reinem Aetzkali.*

F. Schulze (Chem. Centalblatt 1861. No. 1) giebt dazu folgende Vorschrift. Man füllt einen kupfernen Tiegel mit einem Gemenge reinen Salpeters und der dreifachen Gewichtsmenge reinen Eisenoxydes (aus oxalsaurem Eisenoxydul dargestellt). Durch den in der Mitte durchbohrten Tiegeldeckel führt ein kupfernes Rohr bis auf den Boden des Tiegels. Während der Tiegel bis zum schwachen Rothglühen erhitzt ist (bei 60—80 Grm. Salpeter reichen 2 Bunsen'sche Gasbrenner dazu hin), treibt man aus einem Gasometer Wasserstoffgas, welches einige U-Röhren mit reinigendem Gemisch passirt hat, durch das Rohr in den Tiegel. Die Salpetersäure wird leicht zersetzt, das Kali findet man nach beendigtem Versuche an Eisenoxyd gebunden, von welchem es durch Wasser getrennt wird. Es werden etwa 5 At. Wasserstoff auf 1 At. Kali consumirt.

Druck von C. W. Vollrath in Leipzig.

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

HERAUSGEGEBEN

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN,

ORD. PROF. D. TECHN. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU LEIPZIG

UND

GUSTAV WERTHER,

ORD. PROF. D. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU KÖNIGSBERG.

JAHRGANG 1861.

ZWEITER BAND.

LEIPZIG 1861.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

HERAUSGEGEBEN

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN,

ORD. PROF. D. TECHN. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU LEIPZIG

UND

GUSTAV WERTHER,

ORD. PROF. D. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU KÖNIGSBERG.

DREI UND ACHTZIGSTER BAND.

LEIPZIG 1861.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.



Inhalt

des drei und achtzigsten Bandes

des Journals für praktische Chemie.

Erstes und zweites Heft.

Seite

I. Chemische Untersuchung des Torflagers von Awandus im Kirchspiele St. Simonis in Ehstland. Von Prof. Dr. Petzholdt 1

II. Die Theorie des Bleichens mittelst schwefliger Säure. Von W. Heldt. 20

III. Beiträge zur Kenntniss der Eigenschaften der Stärke.

I. Ueber das Verhalten einiger Stärkearten gegen Wasser, Alkohol und Jodlösungen. Von Dr. J. J. Pohl 35

II. Ueber das hygroskopische Verhalten mehrerer Stärkearten. Von Wilhelm Nossian . . 41

III. Ueber die Kleisterbildung bei verschiedenen Stärkearten. Von Eduard Lippmann . . 51

Seit

IV. Versuche, die Unterchlorsäure auf jodometrischem Wege zu analysiren. Von Dr. Hermann Ludwig Cohn in Breslau 5

V. Ueber einige Jodverbindungen. Von Dr. Hermann Kaemmerer 6

VI. Beiträge zur nähern Kenntniss des Sauerstoffes. Von C. F. Schönbein in Basel.

VII. Bemerkungen über das Dianium. Von R. Hermann . 1

VIII. Notiz über die mineralischen Dianate. Von Fr. v. Kobell 1

IX Ueber den Einfluss einiger Mineralsäuren auf die Löslichkeit der arsenigen Säure in Wasser. Von E. Bacaloglo 1

X. Ist Ammoniak ein normaler Harnbestandtheil? Von Dr. C. Neubauer 1

XI. Notizen.

1. Leichte Darstellungsart des Xanthins und verwandter Stoffe aus thierischen Organen . . 1
2. Triäthylphosphin und Jodoform . . . . . .
3. Verbindung des salpetersauren Aethyloxyds mit Aldehyd . . . .
4. Darstellung des Murexids . . . . . .
5. Künstliche Pseudomorphosen . . . . . .
6. Unterphosphorigsaures Chinin . . . . .
7. Ueber die Schwefelsäure . . . . . .
8. Reduction des Kaliums aus Kalihydrat . . .

Drittes Heft.

XII. Ueber die Producte, welche durch Einwirkung des Natriumamalgams auf Oxaläther gebildet werden. Von C. Löwig . . . .

Seite

XIII. Notiz über phosphorisches Leuchten des Fleisches. Von W. Hankel 153

XIV. Zur Frage über die sogenannte künstliche Umwandlung chondrogenen Knorpels in collagenen. Von Max Schultze, ord. Prof. der Anatomie in Bonn . . 162

XV. Ueber das Tyrosin 171

XVI. Nachweisung der Gallensäuren 180

XVII. Bestimmung des Albumins mittelst übermangansauren Kalis 184

XVIII. Ueber die Thianisoinsäure 185

XIX. Notizen.

1. Ueber Isopren und Kautschin 188
2. Neue in Alkohol lösliche Farbstoffe . . . 189
3. Ueber Bereitung des Anilins nach Béchamp . 190
4. Trennung der Aethylbasen von einander . . 191
5. Neue Krystallform des Chlornatriums . . . 192
6. Verbesserung beim Brodbacken . . . . . —

Viertes Heft.

XX. Zu Hermann's Bemerkungen über die Diansäure. Von Fr. v. Kobell 193

XXI. Eine Reaction der Vanadinsäure 195

XXII. Ueber ein fünftes der Alkaligruppe angehörendes Element 198

XXIII. Ueber das Fluorzirkon und seine Verbindungen. Von C. Marignac 201

XXIV. Ueber die Verbindungen der Salpetersäure mit Eisenoxyd 209

XXV. Ueber ein Doppelsalz aus kohlensaurem Kalk und Chlorcalcium. Von J. Fritzsche 213

[redacted]

Sei

XXVI. Einwirkung des Broms auf Stickoxyd 2

XXVII. Ueber Cäspitin und andere durch Destillation des Torfes gebildete Basen 2

XXVIII. Ueber Anilin und Phenamein 2

XXIX. Ueber den Anisalkohol und zwei daraus entstehende sauerstoffhaltige Basen. Von S. Cannizzaro . 2

XXX. Ueber den Anisalkohol und eine neue mit der Anissäure homologe Säure. Von S. Cannizzaro . 2

XXXI. Ueber den Cuminalkohol, und drei davon derivirende Alkaloide. Von A. Rossi 2

XXXII. Ueber eine höhere mit der Cuminsäure homologe Säure. Von A. Rossi 2

XXXIII. Umbildung des Aethylenmonobromürs in Acetylen. Von V. Sawitsch 2

XXXIV. Umwandlung des Propylenbromürs in einen neuen Kohlenwasserstoff von der Formel C_3H_4. Von V. Sawitsch 2

XXXV. Polyglycerinalkohole und Polyglycerinanhydride. Von Lourenço 2

XXXVI. Ueber einige Aethyläther der Polyglycerinalkohole. Von Reboul und Lourenço 2

XXXVII. Ueber einige Aether des Glycerins. Von Reboul und Lourenço 2

XXXVIII. Zersetzung der Aether durch wasserfreie Alkalien. Von Berthelot und A. de Fleurieu . . . 2

XXXIX. Ueber die Aethylverbindungen der Bromüre von Wismuth, Antimon und Arsen. Von J. Nicklès . 2

XL. Vermischte Mittheilungen. Von F. Reich.

1) Salpeterprobe 2

2) Verbindung von Eisenoxyd mit Zinkoxyd . 2

3) Eisenoxyd wird durch Ammoniumsulfhydrat nicht vollständig gefällt 2

XLI. Notizen.

1. Ueber die Eisenoxydnitrate . . . . .

2. Ueber einige Reactionen der Salze des Eisens, des Uranoxyds und der Thonerde. Trennung des Eisens vom Uran 2

3. Ueber den Bleigehalt einiger Silbermünzen . 2

Seite

4. Verseifung der Fette durch wasserfreie kohlensaure Salze 270

5. Zusammensetzung verschiedener Sorten Weinstein 271

6. Reinigung des Platins 272

Fünftes und sechstes Heft.

XLII. Mittheilungen aus dem Universitäts-Laboratorium zu Königsberg.

V. Untersuchungen über wolframsaure Salze und einige Wolframoxydverbindungen. Von Dr. C. Scheibler 273

XLIII. Ueber die Zusammensetzung des Stauroliths. Von Rammelsberg 333

XLIV. Nachträgliche Bemerkungen zu der Abhandlung: „der Gasprüfer etc." Von O. L. Erdmann . . . 336

XLV. Ueber ein eigenthümliches Krystallisationsphänomen. Von Carl von Hauer 356

XLVI. Beiträge zur chemischen Technologie der Thonerde. Von Joh. B. Czjžek 363

XLVII. Notizen.

1. Stahlbildung 367

2. Analyse des Anilinroths (Azalein) . . . . . —

3. Ueber den Forbstoff des Wau. Von P. Schützenberger u. A. Paraf 368

4. Ueber eine neue Säure, erhalten durch Oxydation des Nitrobenzins. Von Cloëz u. Guignet . 370

5. Ueber den Theïngehalt des Paraguay-Thees . 372

Seit

6. Modification in der Bestimmungsmethode des Stickstoffs 37:

7. Ueber Phosphorwasserstoff 37

8. Infusorien, welche ohne freies Sauerstoffgas leben und Gährung hervorrufen. Buttersäure-Ferment. Von L. Pasteur . . . . —

9. Dreifach-gechlortes Amylchlorür 37

10. Darstellung eines neuen blauen Farbstoffs, des Pariserblaus, aus Anilin. Von Persoz, de Luynes u. Salvétat 37

11. Leichte Darstellung des Jod- und Bromwasserstoffäthers mittelst amorphen Phosphors. Von J. Personne 3

12. Ueber die Einwirkung der Jodüre des Methyls, Aethyls und Amyls auf einige Cyanüre . . 3

13. Das sogen. Leucinsäurenitril 3

14. Grüne und violette mineralische Farbstoffe . . 3

15. Notiz über Kohlensäurebestimmung . . 3

Siebentes Heft.

XLVIII. Chemische Untersuchung einiger Mineralquellen zu Soden und Neuenhain. Von Dr. W. Casselmann

XLIX. Ueber neue Platinoxydulverbindungen. Von J. Lang

L. Ueber den Pyrosmalith. Von J. Lang . . . .

LI. Ueber die Bildung krystallisirter Phosphate und Arseniate. Von H. Debray . . . .

LII. Einwirkung des Chlors auf Cyanäthyl . . .

LIII. Identität des Chlorbenzols mit Bichlortoluol . .

LIV. Zersetzungsproducte der Schleimsäure . . . .

Seite
Ueber das Alkapton 442

Notizen.
1. Harnsaures Natron in durchsichtigen Kugeln . 445
2. Leichtere Abscheidung des Inosits aus thierischen Geweben . . . . —
3. Eine neue Säure aus Toluol 446
4. Ueber die Titrirung des Zinns 447
5. Oel von Pinus Pumilis Haenke 448

Achtes Heft.

II. Ueber die Diansäure. Von Fr. v. Kobell . . . 449
III. Ueber Linarit vom Ural. Von Fr. v. Kobell . . 454
X. Fortsetzung der Beiträge zur analytischen Chemie. Untersuchung des Alaunsteines, des Löwigites und der Thonerdehydrate. Von Alexander Mitscherlich 455
1. Methode der Trennung der Schwefelsäure, der Thonerde, der Kalkerde, der Magnesia, des Kalis und des Natrons 455
2. Analysen des Alaunsteins 464
3. Die Wasserbestimmung des Alaunsteines . . 465
4. Verhalten der Thonerde zum Wasser . . . 468
5. Rationelle Zusammensetzung des Alaunsteines . 470
6. Darstellung des künstlichen Alaunsteines . . 471
7. Löwigit 474
8. Darstellung des Löwigites 477
9. Folgerungen aus diesen Beobachtungen auf die Bildung des Alaunsteines und des Löwigites in der Natur 478
10. Gewinnung des Alauns im Grossen und Literatur desselben 482
11. Verhalten einiger Verbindungen des Kaliums, des Natriums, des Calciums und des Baryums bei hoher Temperatur 485
12. Metallbad 489
L. Natron-Kalk-Borat von Peru (Tinkalzit, Hayesin). . 491

Seite

LXI. Theoretische Erläuterungen zu den homologen Reihen. Von E. Bacaloglo 494

LXII. Ueber Isopren und Kautschin 500

LXIII. Notizen.

1. Ueber die aus Anilin und seinen Homologen erzeugten Farbstoffe 509
2. Ueber das magnetische Chromoxyd . . . 512
3. Analyse des Stilbits 514
4. Neues Reagens auf schweflige Säure . . . 515
5. Neuer Alkohol aus dem Harz von *Ficus rubiginosa* . . . . —

Druckfehler 516

I.

Chemische Untersuchung des Torflagers von Awandus im Kirchspiele St. Simonis in Ehstland.

Von

Prof. Dr. **Petzholdt.**

(Im Auszuge aus d. Archiv f. d. Naturkunde Liv-, Ehst- u. Kurlands. 1. Serie. Bd. III, p. 1—28.)

Das Torflager von Awandus liegt von dem Centrum der Gutswirthschaft etwa 2 Werst entfernt und hat eine Ausdehnung von circa 10 Quadrat-Werst; da wo es an seinem Rande für den Abbau in Angriff genommen worden ist, besitzt es eine Mächtigkeit von 9 Fuss, während weiter nach der Mitte zu eine Untersuchung mit dem Erdbohrer eine Mächtigkeit von 22 Fuss ergab.

Da wo dieses Lager in Angriff genommen ist, lassen sich 3 Lagen unterscheiden, deren jede nahezu gleich dick sich darstellt, während die physikalischen Eigenschaften dieser drei Lagen sich verschieden erweisen.

Die *oberste* Lage, unmittelbar unter der etwa einen Fuss dicken Bedeckung von technisch nicht brauchbarem Material, sogenanntem „Abraum", ist hellbraun, ziemlich leicht, enthält viele noch erkennbare Pflanzenreste, lässt sich aber gut in prismatische Stücke zerschneiden, welche nach dem Austrocknen brauchbare, wenn schon leicht an den Kanten abbröckelnde Torfziegel geben.

Die *mittlere* Schicht ist dunkler gefärbt, hat wenig erkennbare Pflanzenreste und giebt sehr brauchbare Torf ziegel von ziemlicher Festigkeit; sie ist zugleich diejenig Schicht, welche bei dem jetzigen Abbau dieses Torflager von der hauptsächlichsten Bedeutung ist und vorzugsweis gewonnen wird, da die unterste Schicht, wegen bishe noch unvollkommener Entwässerung, nur schwierig ausge beutet werden kann.

Die *unterste* Schicht endlich hat eine dunkel schwarz braune Farbe, zeigt ebenfalls noch erkennbare Pflanzen reste und trocknet zu einer sehr harten Masse zusamme welche, wenn man sie mit dem Messer schneidet, auf de Schnittfläche glänzt. Das Material dieser Schicht läss sich, wegen der schon erwähnten unvollständigen Ent wässerung, nur schwierig in Ziegelform stechen; auc trocknet es langsamer aus als der Torf der beiden obere Schichten.

Die chemische Untersuchung des Materials dieser dre Schichten ergab, nachdem es so weit ausgetrocknet wa als es während des Verweilens von länger als 6 Woche im Zimmer austrocknen konnte (also im sogenannte „lufttrockenen" Zustande), folgenden Kohlenstoffgehalt.

Es enthielt im Mittel zweier Untersuchungen:

die oberste Schicht 48,276 p.C. Kohlenstoff,
die mittlere Schicht 43,879 „ „
die unterste Schicht 42,900 „ „

Um aber einen Schluss auf den Brennwerth die drei verschiedenen Schichten zu machen, war es auss dem noch nöthig, das specifische Gewicht zu bestimme zu welchem Zwecke aus dem „lufttrockenen" Torfe all drei Schichten möglichst gleichgrosse Prismen geschnitte wurden, um so zu ermitteln, welche Gewichtsdifferen gleiche Volumina dieser verschiedenen Torfschichten ze gen würden. Es ergab sich, dass

1 Vol. der obersten Schicht = 1,0 Pfd.
1 „ der mittleren „ = 1,7 „
1 „ der untersten „ = 3,1 „ wog.

Auf Grundlage dieser Daten, und vorausgesetzt, da man bei der Vergleichung des Brennwerthes verschieden

ırfe nicht nach dem Brennwerthe eines gewissen abso-
:en Gewichts, sondern eines bestimmten Volumens (z. B.
ıes Cubikfadens) Torf fragt, so stellt sich Folgendes
raus:

ennwerth der obersten Schicht = 48,276 × 1,0 = 48,276,
„ „ mittleren „ = 43,879 × 1,7 = 74,594,
„ „ untersten „ = 42,900 × 3,1 = 132,990,

ıs das ungefähre Verhältniss von 4 : 6 : 11 giebt, und
:igt, dass der Brennwerth der mittleren Schicht um die
älfte, der Brennwerth der untersten Schicht aber fast
m das Dreifache höher anzuschlagen ist, als der Brenn
rerth der obersten Schicht.

I. Der chemische Process der Torfbildung.

Wenn man von der zumal durch Grisebach in
seiner vortrefflichen Arbeit („Ueber die Bildung des Torfes
in den Emsmooren u. s. w.", Göttingen, 1846) festgestell-
ten Thatsache ausgeht, dass dieselben Pflanzen, welche
wir noch jetzt an der Oberfläche eines Hochmoores lebend
finden, in ihren abgestorbenen Generationen die Masse
les Torfes durch alle Schichten hindurch bildeten; und
renn wir gleichzeitig den chemischen Process der Torf-
ildung selbst, welcher ein Fäulnissprocess ist, berücksich-
igen; so muss das organische Material der tieferen
ichichten eines solchen Torflagers reicher an Kohlenstoff
ein als das der oberen Schichten, in denen der Zer-
etzungsprocess noch nicht so weit fortgeschritten ist.
iesen Voraussetzungen scheint aber die vorliegende
ntersuchung des Torfmoores von Awandus nicht das
ort zu reden, da hier im Gegentheil der Kohlenstoff-
ehalt von oben nach unten abnimmt. Um diese schein-
are Anomalie näher zu prüfen, wurde der Aschen- und
assergehalt der drei Schichten untersucht und Folgen-
es gefunden:

ie oberste Schicht gab 1,560 p.C. einer sehr leichten
hellgelb gefärbten Asche,

ie mittere Schicht gab 7,234 p.C. einer schweren braun
gefärbten Asche,

die unterste Schicht gab 9,412 p.C. einer ebenfalls schwe-
ren und braun gefärbten Asche;

an Wasser aber enthielt:

die oberste Schicht 13,20 p.C.,
die mittlere Schicht 16,07 p.C.,
die unterste Schicht 16,56 p.C.;

und wenn man jetzt, unter Berücksichtigung dieses Asch… und Wassergehaltes der drei verschiedenen Schicht…, nach dem Kohlenstoffgehalt der Torfsubstanz im asch… und wasserfreien Zustande fragt, so stellt sich in der T… eine stete Zunahme des Kohlenstoffs von oben nach un… heraus, wie die nachstehende Tabelle zeigt.

Der Torf von Awandus enthielt in 100 Theilen:

	Wasser.	Asche		Kohlenstoff	
		im lufttrocknen Zustande.	im wasserfr. Zustande.	im lufttrocknen, aschenhalt. Zustande.	im wasser- u. aschefreien Zustande.
die oberste Schicht	13,20	1,560	1,797	48,276	56,6…
die mittlere Schicht	16,07	7,234	8,619	43,879	57,21…
die unterste Schicht	16,56	9,412	11,279	42,900	57,95…

Eben so ist die aus der Tabelle ersichtliche Zunah… des Aschengehaltes von oben nach unten nichts Auffälli… da bei der Fäulniss und Verwesung die organische S… stanz mehr und mehr zerstört wird, während die Asch… bestandtheile zurückbleiben, sich also in der faulen… Substanz anhäufen.

II. Die Zusammensetzung der Torfasche.

Obgleich ich die Einäscherung nur bei möglichst … derer Temperatur vornahm (in grossen Platinschalen … der einfachen Spirituslampe), so konnte doch, trotz … gesetzter Erhitzung, niemals eine ganz kohlenfreie A… erlangt werden. Jede Asche wurde daher (nach der … handlung mit Salzsäure, nach dem darauf folgenden Tr…

ı der Masse im Wasserbade, nach abermaliger Behandg mit Salzsäure und endlichem Auflösen in Wasser) ' einem gewogenen Filter filtrirt, wodurch es möglich rd, nicht nur die beigemengte Kohle, sondern auch die orphe Kieselerde (durch Kochen mit kohlensaurem Nan) zu bestimmen und von dem in Salzsäure absolut löslichen zu trennen. Das Filtrat ward in zwei Theile :heilt, deren einer zur Bestimmung der Schwefelsäure d Alkalien, der andere zur Bestimmung der übrigen standtheile diente, und zwar ward dabei die bekannte i Moser (vergl. Leitfaden zur qualitativen agrikulturemischen Analyse, Wien 1855, p. 103) angeführte Meode befolgt. Zur Bestimmung des Chlors und der Kohnsäure (die letztere mittelst des Geissler'schen Kohnsäureapparats für zwei Säuren) wurden besondere schenportionen genommen, und, mit Ausnahme der hierzu estimmten Quantitäten, stets zwischen 4 und 8 Grm. sche zu jeder Analyse verwendet.

In der nachstehenden Tabelle sind die Resultate der Analysen, wie sie sich im Mittel zweier Untersuchungen rgaben, aufgeführt.

Die Asche des Torfes zu Awandus enthielt (nach Abzug der Kohle und der Kohlensäure) in 100 Th.:

	Unterste Schicht.	Mittlere Schicht.	Oberste Schicht.
Unlösliches	3,91	4,39	7,42
Lösliche Kieselsäure	0,12	0,57	0,70
Chlornatrium	0,23	0,47	0,57
Schwefelsäure	28,14	25,70	38,72
Phosphorsäure	0,69	1,39	2,25
Eisenoxyd	20,68	14,60	4,45
Thonerde	3,85	1,47	7,81
Kalkerde	41,04	49,31	33,10
Magnesia	0,49	0,71	1,64
Kali	0,32	0,47	0,82
Natron	0,53	0,92	2,52
Summa	100,00	100,00	100,00

Bemerkung. 100 Th. der oben genannten Aschen enthalten:

Kohle	0,141	0,221	1,339
Kohlensäure	9,402	12,911	0,705

Auf diese Befunde an Kohlensäure kann desshalb kein grosses Gewicht gelegt werden, weil unbestimmt gelassen worden ist, ein wie grosser Theil des Kalkes als Aetzkalk vorhanden gewesen sein mag.

Vergleicht man die Zusammensetzung der Asche der drei verschiedenen Torfschichten, so zeigt sich:

1) Dass trotz der Verschiedenheit der Zusammensetzung doch die meisten Körper, welche an der Zusammensetzung dieser Aschen theilnehmen, in einem stetig wachsenden Mengenverhältnisse, wenn man von der unteren Schicht nach der oberen Schicht aufsteigt, betroffen werden. So steigt der Procentgehalt des Unlöslichen, der löslichen Kieselsäure, des Chlornatriums, der Phosphorsäure, der Magnesia, des Kali und des Natron in ununterbrochener Reihenfolge. Das Verhältniss der Schwefelsäure und der Thonerde zeigt zwar auch ein Steigen, allein es ist kein stetes; das Eisenoxyd nimmt in seinem Mengenverhältnisse stetig, die Kalkerde mit Unterbrechung ab.

2) Dass mit Ausnahme des Unlöslichen alle jene Körper, welche mit solcher Regelmässigkeit ansteigen, gerade zu denjenigen gehören, welche bei der Ernährung der Pflanzen von grösstem Einfluss sind.

Da die vorstehende Tabelle nur die relative procentische Zusammensetzung der Asche zeigt, und da die absolute Menge der Asche in den verschiedenen Torfschichten von unten nach oben abnimmt, so ist in der folgenden Tabelle die Zusammensetzung der Asche so dargestellt, wie sie sich zeigen würde, wenn man gleiche Gewichtstheile der lufttrocknen Torfsubstanz zur Untersuchung verwendet hätte.

	1000 Grm. der lufttrocknen Torfsubstanz enthielten mineralische Substanzen (und zwar frei von Kohle u. Kohlensäure berechnet): in d. untersten Schicht (Grm.)	in d. mittleren Schicht (Grm.)	in d. obersten Schicht (Grm.)	1000 Grm. d. lufttrocknen Pflanzendecke enthielten Asche (frei v. Kohle u. Kohlens.)
Unlösliches	3,331	2,756	1,134	5,416
Lösl. Kieselsäure	0,103	0,354	0,106	
Chlornatrium	0,197	0,296	0,087	
Schwefelsäure	23,953	16,153	5,917	
Phosphorsäure	0,585	0,875	0,343	
Eisenoxyd	17,609	9,172	0,680	
Thonerde	3,284	0,925	1,193	
Kalkerde	34,937	30,983	5,057	
Magnesia	0,414	0,448	0,251	
Kali	0,272	0,296	0,124	
Natron	0,451	0,578	0,385	
Summa	85,134	62,836	17,277	17,461

Addirt man den Gehalt an Kohle und an Kohlensäure hinzu, und zwar:

Kohle u. Kohlens.	8,979	9,498	0,318	1,139

so erhält man die direct befundene, weiter oben schon angeführte Menge von Kohle und Kohlensäure haltiger Asche in 1000 Grm. der lufttrocknen Torfsubstanz (so wie der Pflanzendecke), und zwar:

Summa	94,113	72,334	15,595	18,600

III. Die Unterlage und Pflanzendecke des Torflagers.

Die Unterlage des Torflagers von Awandus betreffend, so konnte das Material zu dieser Untersuchung, wegen der schon angeführten unvollständigen Entwässerung, nur schwer erlangt werden. Es stellte sich dieselbe im frischen Zustande als eine breiige, formbare, hellgraue, beinahe weiss gefärbte Masse dar, deren Mächtigkeit unbestimmt blieb, da man den Erdbohrer nicht zur Hand hatte; auch war zu bedauern, dass es wegen des Wassers unmöglich war, ein sicheres Urtheil zu fällen, ob die eigentliche Masse des Torfes von dieser Unterlage sich scharf abgrenzte, oder nur allmählich in dieselbe überging. Jedenfalls wurde das zur Untersuchung mitgenommene Material aus einem Teiche von etwa 1 Fuss, in scheinbar reinem Untergrunde, ausgewählt.

Schon an Ort und Stelle liessen sich zahlreiche Quarzkörnchen, grössere (oft faustgrosse) und kleinere abgerundete Kalksteine und sparsam vertheilte Pflanzenreste in der breiigen Masse erkennen, welche Gemengtheile beim Schlämmen deutlicher hervortraten. Nach dem vollständigen Austrocknen erhielt man eine harte, abfärbende, mit den Händen aber leicht brechbare Masse, welche zerkleinert, nach dem Abtrennen der Steine u. s. w. mittelst eines groben Siebes der chemischen Untersuchung unterworfen ward.

Die Untersuchung der so vorbereiteten Masse, bei 115° C. getrocknet, ergab nachstehendes Resultat.

Die Unterlage des Torfes (bei 115° C. getrocknet) enthielt in 100 Th.:

In verdünnter Salzsäure Unlösliches	66,77
Eisenoxyd und Thonerde	4,14
Kohlensaurer Kalk	26,51
Kohlensaure Magnesia	1,02
Alkalien u. organische Substanzen	1,56
Spuren von Schwefelsäure, kein Chlor u. keine Phosphorsäure	0,00
Summa	100,00

Was aber die Pflanzendecke dieses Torflagers anlangt, so sind es die bekannten, bei uns die Flora des Hochmoores charakterisirenden Pflanzen, namentlich:

Sphagnum acutifolium (Ehrh.),
" *cymbifolium* (Ehrh.),
Cenomyce rangiferina,
Calluna vulgaris,
Eriophorum vaginatum,
Vaccinium Oxycoccos,
" *Myrtillus*,
" *uliginosum*,
Andromeda calyculata,
verschiedene *Carices*;

und zwar, was ihre Häufigkeit anlangt, ungefähr in der eben angeführten Reihenfolge.

Diese Pflanzendecke ward in ihrer Gesammtheit in einer Ausdehnung von einigen Quadratfuss im August-Monat abgehoben, getrocknet und eingeäschert, um die erhaltene Asche zu analysiren. Die gut gepulverte

fältig gemengte, bei 115° C. getrocknete Pflanzensub-
: ergab 2,051 p.C. einer grauen Asche, deren Zusam-
setzung aus der beistehenden Tabelle ersehen werden
, in welcher gleichzeitig das Resultat der Untersuchung
Asche von reinem *Sphagnum* *), wozu mehrfache Motive
gen, mit aufgenommen worden ist.

	Die Asche d. gesammten Pflanzendecke	Die Asche von *Sphagnum* allein
	enthielt (nach Abzug d. Kohle u. d. Kohlensäure) in 100 Th.:	
Unlösliches	31,02	35,80
Lösliche Kieselsäure	7,14	7,00
Chlornatrium	1,91	2,04
Schwefelsäure	3,25	3,59
Phosphorsäure	5,17	5,98
Eisenoxyd	10,52	5,67
Thonerde	2,18	2,47
Kalkerde	9,94	16,86
Magnesia	4,23	6,86
Kali	16,83	12,32
Natron	7,81	1,41
Summa	100,00	100,00

Bemerkung. 100 Th. dieser Asche enthielten:

Kohle	2,780	0,957
Kohlensäure	3,537	0,926

Wirft man einen prüfenden Blick auf das in der vor-
enden Tabelle verzeichnete Ergebniss der Untersuchung
Asche jener Pflanzen, welche die Decke des in Rede
enden Torflagers von Awandus bilden, und geht man
i von der Voraussetzung aus, dass alle mineralischen
per, welche im Leben der Pflanzen die Rolle wesent-
r Bestandtheile derselben spielen, bei der Analyse
aus diesen Pflanzen dargestellten Asche auch wieder
st werden können; so ist die im vorigen Falle gefun-
, nahezu den dritten Theil der Gesammtmenge betra-
le Quantität unlöslicher Stoffe etwas sehr Bemerkens-
hes. Diese Masse des „Unlöslichen" ist vollkommen

*) Da das natürlich vorkommende Gemenge so gesellig lebender
zen wie *Sphagnum acutifolium* und *Sph. cymbifolium* nicht wohl
nnt werden konnte, so wurden sie gemeinschaftlich zur Unter-
ung verwendet. Bei 115° C. getrocknet zeigte die Substanz
 p.C. einer ebenfalls grauen Asche.

weiss, verhält sich vor dem Löthrohre wie Kieselerd zeigt unter dem Mikroskop farblose, vollkommen durc sichtige, unregelmässig begrenzte Körper, und kann u möglich der Pflanze angehört haben, da alle Kieselsäur welche in den Pflanzen vorkommt, jener Modification zu gerechnet werden muss, welche durch anhaltendes Koche mit kohlensaurem Natron aufgelöst werden kann. Ich bi der Meinung, dass dieser Körper als Staub in der atmo sphärischen Luft enthalten war und durch den Regen a die Pflanzen herabgeführt worden ist. Er muss dahe folgerichtig in Abzug gebracht werden, um ein reiner Bild von der eigentlichen Zusammensetzung der Pflanze asche zu gewinnen. Der Einwand, dass auch ein Thei der übrigen Aschenbestandtheile gleicher Abkunft sei könne, verliert sein Gewicht, wenn man zum Vergleich das Ergebniss der Aschenuntersuchung von *Sphagnum* be trachtet. Diese Pflanze ist ihrem äusseren Bau nach ga darnach angethan, grosse Mengen, selbst durch Wasche mit Wasser nicht zu entfernenden Staubes zu beherberge wesshalb denn auch in der That ihre Asche eine noc grössere Menge von „Unlöslichem" erkennen lässt, als d Asche der Gesammtdecke unserer Hochmoorpflanzen; alle dann wäre die bedeutend geringere Menge von Alkali und Eisenoxyd der *Sphagnum*-Asche ganz unerklärlich. E erscheint daher der eben angedeutete Abzug dieser unlö löslichen Substanz durchaus gerechtfertigt, und da (a Gründen, welche noch zur Sprache gebracht werden solle auch das „Unlösliche" in der Asche der verschieden Torfschichten in dieselbe Kategorie gehört, so muss a bei diesen Aschenuntersuchungen dieser Körper in Abz gebracht werden, was in folgender Tabelle geschehen i

	Die Asche des Torfes der untersten Schicht	mittleren Schicht	obersten Schicht	Asche d. Pflanzendecke.	Asche v. *Sphagnum.*
	enthielt (nach Abzug der Kohle, der Kohlensäure und des „Unlöslichen") in 100 Theilen:				
Lösl. Kieselsäure	0,12	0,60	0,76	11,80	10,90
Chlornatrium	0,24	0,49	0,62	2,77	3,18
Schwefelsäure	29,29	26,88	41,82	4,71	5,59
Phosphorsäure	0,72	1,45	2,43	7,51	9,31
Eisenoxyd	21,52	15,28	4,81	13,80	8,83
Thonerde	4,01	1,54	8,44	3,16	3,85
Kalkerde	42,71	51,57	35,75	14,41	26,26
Magnesia	0,51	0,74	1,77	6,13	10,69
Kali	0,33	0,49	0,88	24,40	19,19
Natron	0,55	0,96	2,72	11,32	2,20
Summa	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Es sei erlaubt, den Versuch zu machen, aus den vorstehend mitgetheilten analytischen Ergebnissen der Aschenuntersuchungen des Torfes wie der Torfsubstanzen Schlüsse zu ziehen, in Betreff welcher ich jedoch ausdrücklich bemerke, dass sie vorerst nur für das Torflager von Awandus Geltung haben können, und dass man weitere Arbeiten abzuwarten hat, um allgemein gültige Sätze aufzustellen.

IV. Schlussbetrachtungen.

Man liest in dem weiter oben citirten Werke von Grisebach auf p. 39 Folgendes:

„Bis zu den tiefsten Lagen der amorphen Torfmasse ist das *Burtanger* Moor ganz frei von mineralischen Beimengungen. Es besteht ausschliesslich aus Verbindungen der Huminreihe und aus vegetabilischen Einschlüssen. Die Asche des Torfes enthält keine anderen Bestandtheile, als welche in den Pflanzen, welche ihn erzeugten, gleichfalls enthalten waren. Die heutige Pflanzendecke empfängt daher ihre mineralischen Nahrungsmittel entweder aus diesen oder aus den Staubtheilen, welche die Luftströmungen über dem Moore ausstreuen. Nach der vollständigen Humification scheinen die Aschenbestandtheile dem amorphen Torfe ähnlich zu adhäriren, wie früher den Geweben, denn das Mikroskop weisst im reinen Urmoor nirgends ein ausgeschiedenes Sandkorn oder Mineralfragment nach."

Und auf p. 107 desselben Werkes:

„Sind in allen Tiefen des Hochmoores die mineralischen Bestandtheile dieselben, und diess muss der Fall sein, weil in der Hauptmasse die Aschenbestandtheile eines und desselben Gewächses enthalten sind, so kann auch überall der Boden, richtig behandelt, zu derselben Cultur geschickt werden.“

Die Behauptung Grisebach's, dass der Torf des von ihm untersuchten Hochmoores zu allen Zeiten nur aus denselben Pflanzen, welche wir heut zu Tage noch lebend als Pflanzendecke antreffen, entstanden sei, ist eine aus rein botanischen Gründen vollkommen erwiesene; und eben so kann seine Behauptung, dass er keine Sandkörner oder Mineralfragmente vorgefunden hat, kein Gegenstand der Kritik sein. Allein wenn Grisebach der Meinung ist, dass die Asche des von ihm untersuchten Torfes nur von den Torfpflanzen herrühre und keine anderen Bestandtheile enthalte, als die Pflanzen, welche ihn erzeugten, so ist diess und Alles, was weiter daraus gefolgert ist, nur Hypothese, da eine Untersuchung der Asche, sowohl des Torfes, sowie der Torfpflanzen nicht angestellt wurde; wie denn auch Grisebach unbestimmt lässt, ob man sich das Wachsthum der Torfpflanzen entweder durch die mineralischen Nahrungsmittel, welche die humose Unterlage darbietet, oder durch von der Luft herbeigewehten Staub bedingt denken soll.

Sehen wir jetzt zu, ob sich die von Grisebach gelassene Unsicherheit rücksichtlich der Art, wie die Torfpflanzen sich ihre mineralischen Nahrungsmittel verschaffen, auf Grundlage der Untersuchung des Hochmoores von Awandus etwa beseitigen lässt.

Es ist klar, dass die Moorpflanzen wie alle anderen Pflanzen, die zu ihrer Ernährung erforderlichen mineralischen Körper in ihrer Umgebung vorfinden müssen; allein ich kann mich nicht damit einverstanden erklären, dass diese Nahrungsmittel wie Grisebach annimmt, entweder von der humosen Unterlage oder von dem herzugewehten Staube abstammen sollen; und zwar bestimmen mich folgende Gründe dazu.

Nehmen wir an, die humose Unterlage biete die Nahrungsmittel, so stossen wir sogleich auf eine grosse Schwierigkeit; denn da, nach Grisebach's eigener Angabe, die Aschenbestandtheile den Humingebilden eben so adhäriren wie früher den Geweben, so muss, wenn die humose Unterlage die Nahrungsmittel liefern soll, dieselbe vorher zersetzt und dadurch ihr Gehalt an mineralischen Bestandtheilen frei gemacht worden sein, in welchem Fall die Torfbildung unmöglich war, da ja die Entstehung von Torf gerade auf einer Nichtzersetzung der Humingebilde beruht. Daher sehen wir denn auch als nothwendige Folge der fortschreitenden Humus- (oder Torf-) Bildung die absolute Menge der Aschenbestandtheile von oben nach unten anwachsen, Tabelle p. 7. Zieht man nämlich von der absolut gefundenen Aschenmenge (dieselbe frei von Kohle und Kohlensäure berechnet) das „Unlösliche" ab (was aus weiter oben angeführten Gründen nöthig ist), so zeigen (mit Hinweglassen der Decimalstellen)

1000	Th.	der	untersten Torfschicht	82	Th.	Asche.
„	„	„	mittleren „	60	„	„
„	„	„	obersten „	14	„	„
„	„	„	noch lebend. Pflanzendecke	12	„	„

Allein auch den herbeigewehten Staub können wir, wenigstens was unseren Fall des Hochmoores von Awandus betrifft, nicht als diejenige Substanz ansprechen, welche den Torfpflanzen ihre mineralischen Nahrungsmittel verabreicht. Denn angenommen, es gäbe eine staubige, in der Atmosphäre verbreitete Substanz, welche, was ihre mineralischen Bestandtheile anlangt, dieselbe chemische Zusammensetzung hätte, wie die Asche der Torfpflanzen; angenommen ferner, dass ein solcher Staub auch in der nöthigen Menge vorhanden wäre (zwei Annahmen, für welche es an aller und jeder festeren Begründung fehlt); so muss diese Substanz in unserem Falle eine gewisse Menge „Unlösliches" enthalten haben, welches bei der Analyse der Asche der Torfpflanzen gefunden worden ist, und zwar, wie die Tabelle p. 11 zeigt, betrug diese Quantität 31 p.C. Geht man nun von der weiter oben begründeten Voraussetzung aus, dass der Torf aus den früher

lebenden Pflanzen gebildet ward, und dass zu allen Zeiten dieselben Pflanzen lebten und in derselben Weise ernährt wurden, wie heut zu Tage, so müsste die procentische Zusammensetzung der Torfasche in den verschiedenen Torfschichten ebenfalls dieselbe sein, und namentlich müssten überall 31 p.C. „Unlösliches" vorgefunden werden. Die Tabelle p. 5 zeigt aber in 100 Th. der Asche:

der obersten	Torfschicht	7,42	p.C.	Unlösliches,
der mittleren	„	4,39	„	„
der untersten	„	3,91	„	„

also in allen Fällen viel zu wenig.

Ich bestreite nicht, dass die Torfpflanzen sowohl von ihrer humosen Unterlage, wie auch von herzugewehtem Staube ernährt werden können; ich behaupte nur, dass diese Art der Ernährung eine auf keinen Fall ausreichende sei.

Ich denke mir die Entstehung des Torfmoores und damit im Zusammenhange die Ernährung der Torfpflanzen in folgender Weise.

Dem Boden einer zur Moor-, respective Torfbildung geeigneten Localität, also einer Oertlichkeit, wo zudringendes Wasser stagnirt, entsprossen die ersten Moorpflanzen. Sie sterben ab, und es stehen, unter den vorhandenen Bedingungen der Torfbildung, Huminsubstanzen, d. h. Torf, und eine zweite, dritte, vierte, fünfte u. s. w. Pflanzengeneration sprosst hervor, bis sich endlich eine so bedeutende Masse von Huminsubstanzen angehäuft hat, dass die nächstfolgende Generation von Moorpflanzen mit ihren Wurzeln nicht mehr den ursprünglichen Boden erreichen, also auch von dorther keine Nahrung mehr erlangen kann. Sie wurzeln jetzt ganz allein in dem entstehenden Torfe, und erhalten ihre mineralische Nahrung nur aus dem stets neu zudringenden Wasser, da, wie wir gezeigt haben, die Aschenbestandtheile der gestorbenen Pflanzen dem daraus hervorgehenden Humingebilde (Torf) verbleiben.

Die soeben vorgetragene Ansicht über die Ernährung der Moorpflanzen scheint mir so naturgemäss, dass ich sie nicht blos auf das Hochmoor von Awandus, sondern

auch auf jedes andere Hochmoor ausgedehnt wissen möchte. Auch enthält sie die Elemente zur einfachen Erklärung eines sonst räthselhaften Verhaltens der Torfasche

Grisebach glaubt, dass in allen Tiefen des Hochmoores die mineralischen Bestandtheile dieselben seien, und erschliesst diess aus dem Umstande, dass in der Hauptmasse des Hochmoores (also des Torfes) die Aschenbestandtheile eines und desselben Gewächses enthalten sind.

Auch mir erschien diese Schlussfolgerung eine so gerechtfertigte, dass ich bei der tabellarischen Zusammenstellung meiner Aschenanalysen nicht wenig überrascht war zu sehen, welch bedeutende Verschiedenheit zwischen der Asche der noch lebenden Pflanzendecke und der Asche des Torfes überhaupt, sowie zwischen der Asche der einzelnen Torfschichten stattfindet (Tabelle p. 11). Die in der Asche des Torfes viel grösseren Quantitäten von Schwefelsäure und Kalk, sowie die so schwankenden Mengen von Eisenoxyd und Thonerde, und endlich die ohne Ausnahme bedeutend grösseren Mengen von löslicher Kieselsäure, Chlornatrium, Phosphorsäure, Magnesia, Kali und Natron in der Asche der noch lebenden Pflanzendecke, sind Thatsachen, welche der Annahme, dass die Aschenbestandtheile des Torfes von den Moorpflanzen herrühren, lebhaft zu widerstreiten scheinen. Allein es scheint nur so, und die vorstehend skizzirte Ansicht über die Ernährung der Torfpflanzen durch zudringendes Wasser enthält, wie ich glaube, die passende Erklärung.

Wie man aus der neueren Zeit angehörigen Analysen von Wasser (Quell-, wie Bach- und Flusswasser) weiss, so kommen in demselben ohne Ausnahme alle mineralischen Körper, welche zur Ernährung der Pflanzen überhaupt, und sonach auch zur Ernährung unserer Torfpflanzen dienen können, vor, obschon in verschiedenen procentischen Verhältnissen. Namentlich sind solche Fälle ausserordentlich zahlreich, wo sich das Wasser verhältnissmässig reich an schwefelsaurem Kalk, doppelt-kohlensaurem Kalk und doppelt-kohlensaurem Eisenoxydul zeigt, reich also an

Körpern, die sich leicht aus der wässrigen Lösung ausscheiden, sei es durch Verdampfung eines Theiles des Wassers, sei es durch Entweichung des zweiten Atomes Kohlensäure. Wenn wir nun annehmen, dass Wasser, vorzugsweise reich an den zuletzt genannten Stoffen, zu allen Zeiten bei der Ernährung der Torfpflanzen concurrirt habe, so kann der grössere Gehalt der Asche des Torfes gerade an diesen Stoffen nicht auffallen. Zwar werden die Pflanzen dem Wasser die mineralischen Nahrungsmittel nur in solchen Mengenverhältnissen entnehmen, als es ihre Natur erheischt; allein das hindert nicht, dass sich nebenbei (z. B. zur trocknen Jahreszeit) Gyps, kohlensaurer Kalk und in Eisenoxyd übergehendes Eisenoxydul ausscheidet, welche Körper dann später zum bald grösseren, bald kleineren Theil (je nachdem sie unvollständiger oder vollständiger zur nassen Jahreszeit wieder gelöst werden) sich dem abgestorbenen vegetabilischen Material (dem zukünftigen Torf) beimengen, und dann bei der Untersuchung der Torfasche mitbetroffen werden, ohne dass sie doch jemals zur Ernährung der Moorpflanzen beitrugen; ja selbst bei der Untersuchung der Asche der noch lebenden Pflanzen unseres Hochmoores muss es dahingestellt bleiben, ob, da dieselben vor ihrer Einäscherung nicht gewaschen worden sind, in der That die gesammte gefundene Menge von Schwefelsäure, Kalk und Eisenoxyd diesen Pflanzen angehörte, oder ob ihnen nicht etwa ein Theil derselben mechanisch anhing.

Wenn wir jetzt auf Grundlage dieser Betrachtungen und Voraussetzungen den Versuch machen, aus der Tab. p. 11 die störende Schwefelsäure, das Eisenoxyd, die Kalkerde und die Thonerde*) auszuscheiden, und zwar nicht blos aus der Asche des Torfes, sondern, des besseren Vergleichs halber, auch aus der Asche der Pflanzen, welche die Decke unseres Hochmoores bilden, so zeigt sich in

---

*) Ich scheide die Thonerde zunächst desshalb mit aus, weil ich zweifelhaft bin, ob ich sie als einen wesentlichen Bestandtheil der in Rede stehenden Pflanzen ansehen soll oder nicht. Zwar ist die Asche einiger *Lycopodium*-Arten sehr reich an Thonerde; allein diese Pflanzen kommen unter den Pflanzen unseres Hochmoores nicht vor.

Betreff der übrigbleibenden Aschenbestandtheile des Torfes und der Pflanzendecke Folgendes:

	Die Asche des Torfes der untersten Schicht	Die Asche des Torfes der mittleren Schicht	Die Asche des Torfes der obersten Schicht	Asche d. Pflanzendecke.
	enthielt (nach Abzug der Kohle, der Kohlensäure, des „Unlöslichen", sowie der Schwefelsäure, des Kalkes, des Eisenoxydes und der Thonerde) in 100 Th.:			
Lösliche Kieselsäure	5	13	8	17
Chlornatrium	10	10	7	4
Phosphorsäure	29	31	26	12
Magnesia	21	16	19	19
Kali	13	10	10	39
Natron	22	20	30	18
Summa	100	100	100	100

Offenbar erkennt man aus dieser Tabelle schon weit mehr Uebereinstimmung zwischen der Zusammensetzung der verschiedenen Aschen; wenigstens wird die grosse Verschiedenheit der procentischen Zusammensetzung, wie solche die Tabelle p. 11 bringt, wesentlich gemindert. Allerdings bleibt Vieles zu wünschen übrig; namentlich legt sich der Wunsch nahe, zu wissen, ob zu allen Zeiten das zudringende und die Ernährung besorgende Wasser dieselbe Zusammensetzung gehabt habe, oder ob in dieser Beziehung zu verschiedenen Zeiten Aenderungen stattfanden u. s. w. Ich betrachte meine Arbeit nur als einen Beitrag zur nähern Kenntniss der Natur und Beschaffenheit, sowie der Entstehung der Hochmoore, und wünsche, dass sie die Veranlassung sein möge, dass auch Andere sich der schärferen Untersuchung dieses so wichtigen wie interessanten Gegenstandes von dem bisher so vernachlässigten chemischen Standpunkte aus annehmen möchten.

Als Resultate, welche wenigstens für das von mir untersuchte Torflager von Awandus festzustehen scheinen, stelle ich zum Schluss folgende Sätze auf:

1) Auf dem Hochmoore von Awandus haben zu allen Zeiten dieselben Pflanzen gelebt;

2) diese Pflanzen haben zu allen Zeiten dem zudringenden Wasser die zu ihrer Ernährung dienlichen mineralischen Bestandtheile entzogen;

3) diese Pflanzen unterlagen zu allen Zeiten der Humification, d. h. der Torfbildung;

4) diese Humification ist in den tieferen Lagen des Torfes weiter fortgeschritten als in den höheren, daher der Kohlenstoffgehalt des Torfmaterials in den letzteren (frei von Wasser und Asche gedacht) geringer ist als in den ersteren;

5) der aus den Pflanzen entstandene Torf enthält die mineralischen Bestandtheile dieser Pflanzen, zu denen noch atmosphärischer Staub und Schwefelsäure, Kalk, Eisen (und Thonerde?) des Wassers hinzukommen;

6) der Aschengehalt des Torfes ist in den tieferen Lagen grösser als in den oberen;

7) die procentische Zusammensetzung der Asche der verschiedenen Lagen des Torfes ist verschieden.

Anhang.

Theils das eigene Interesse an der Sache, theils die von mehreren Landwirthen ausgesprochenen Wünsche veranlassten mich, bei Gelegenheit der in Vorstehendem mitgetheilten Untersuchung des Hochmoores von Awandus, das dort wachsende Moos, dessen man sich hier und da zur Vermehrung der Einstreu und also zur Vermehrung des Düngers bediente, auf seinen Aschengehalt besonders zu untersuchen. Wie ich bereits weiter oben (im dritten Abschnitt meiner Abhandlung) anführte, so kommen 2 solcher Moose gemeinschaftlich vor, die nicht wohl getrennt werden konnten, nämlich *Sphagnum acutifolium* und *Sphagnum cymbifolium*. Ebenso habe ich das Resultat meiner Untersuchung bereits in den Tabellen p. 9 u. 11 niedergelegt. Es scheint daher, als habe ich hier weiter nichts über diesen Gegenstand zu bemerken. Indessen ist mir im Verlaufe dieser Arbeit die Abhandlung von Dr. Vohl in Bonn: „Ueber die Aschenbestandtheile eines leichten Moostorfes u. s. w.“ (mitgetheilt in den Ann. d. Chem. u. Pharm. CIX, 185 ff.) bekannt geworden, worin ich eine Analyse der Asche der Torfmoose (wie es heisst: des

Sphagnum commune und *Sphagnum acutifolium*) gefunden habe, welche, da sie mit meiner Untersuchung gar nicht übereinstimmt, mir die Veranlassung ist, nochmals auf diesen Gegenstand zurückzukommen. Ich stelle in der nachfolgenden Tabelle beide Analysen zusammen.

Die Asche von *Sphagnum* enthielt (nach Abzug der Kohlensäure, der Kohle, des „Unlöslichen" und des Verlustes:

	nach meiner Untersuchung.	nach Vohl's Untersuchung.
Lösliche Kieselsäure	10,90	42,90
Chlornatrium	3,18	20,49
Schwefelsäure	5,59	4,46
Phosphorsäure	9,31	1,09
Eisenoxyd	8,83	6,53
Thonerde	3,85	6,06
Kalkerde	26,26	3,26
Magnesia	10,69	5,06
Kali	19,19	8,25
Natron	2,20	1,90
Summa	100,00	100,00

Die von mir in 100 Th. bei 115° C. getrockneter Substanz von *Sphagnum* gefundene Asche betrug 2,343 p.C.; während Vohl von der seinigen anführt, sie habe zwischen 3 und 4 p.C. betragen.

Ich muss es durchaus dahingestellt sein lassen, worin wohl die Ursache einer so wesentlichen Differenz in dem Ergebnisse der Untersuchung einer und derselben Pflanze zu suchen sei. Denn auch bei der Annahme, wir hätten zu dieser Untersuchung nicht genau dieselben Species von *Sphagnum* verwendet (bei Vohl war neben *Sphagnum acutifolium* noch *Sphagnum commune**) vorhanden); angenommen ferner, dass die verschiedenen Standorte der untersuchten Pflanzen (bei den meinigen ein ehstländisches, bei Vohl's Pflanzen ein schweizer Torfmoor) von Einfluss auf den Aschengehalt gewesen sei; angenommen endlich, das untersuchte Material sei in verschiedener Weise mit nicht zu entfernendem Staub imprägnirt gewesen; so bleiben

*) Es giebt aber gar kein *Sphagnum commune*. Es ist wahrscheinlich, wie bei mir, *Sphagnum cymbifolium*, Ehrh., (das *Sphagnum palustre* anderer Autoren) gewesen.

doch solche Differenzen, wie die beiden Untersuchungen zeigen, völlig unerklärt, und es bietet sich, wie bei so vielen anderen Dingen, so auch hier, ein offenes Feld für weitere Untersuchungen dar.

II.

Die Theorie des Bleichens mittelst schwefliger Säure.

Von

W. Heldt.

Die nachfolgenden Blätter enthalten einen gedrängten Auszug aus einer in den Verhandlungen des Vereins zur Beförderung des Gewerbfleisses in Preussen, 1860, 3—5. Lief., ausführlich mitgetheilten umfangreichen Untersuchung.

I. Ueber das Bleichen der Pflanzenfarben und die Verwandlungen der gebleichten Verbindungen.

Meine Versuche beweisen, dass die gewöhnliche Annahme, wonach eine farblose schwefligsaure Verbindung eines Pigments nur in Folge des Zusatzes einer *stärkeren* Säure zersetzt werden könne, irrthümlich ist, und dass selbst bei Gegenwart einer stärkeren Mineralsäure die schweflige Säure bleichend wirken kann, sowie dass ganz schwache Säuren, wie Milchsäure, Ameisensäure, Essigsäure etc., die farblose schwefligsaure Verbindung eines Pflanzenfarbstoffs zersetzen.

Legt man die Blüthe einer Fuchsie (*Fuchsia coccinea*) eine Viertelstunde lang in concentrirte Salzsäure, lässt die Säure abtropfen und übergiesst die mit Salzsäure durchzogene Blüthe mit schwefliger Säure, so wird die Fuchsienblüthe nach einiger Zeit, trotz der Gegenwart der Salzsäure, gebleicht. — Nimmt man eine Oleanderblüthe

oder eine Federnelke durch verdünnte Schwefelsäure, bis dieselben mit Säure durchzogen sind, und wiederholt den obigen Versuch, so werden die Blüthen ebenfalls gebleicht. Denselben Versuch kann man auch nach vorheriger Behandlung mittelst verdünnter Salpetersäure anstellen.

Da ferner ganz schwache Säuren, wie *Milchsäure*, *Essigsäure*, die Farben aus den gebleichten Verbindungen wieder herstellen, und selbst ganz indifferente Flüssigkeiten, wie die *ätherischen* Oele, *Benzol* (ger. Steinkohlennaphta), *Karbolsäure*, *Aether* u. a. die farblose Verbindung zersetzen, so muss die Ursache der Sicherstellung der Farbe eine andere sein als die bisher angenommene.

1. Die *erste* Bedingung, welche beim Bleichen mittelst der gasförmigen Säure erfüllt werden muss, ist die, dass eine bestimmte Quantität *Wasser* vorhanden sei, da ohne das Vorhandensein von Wasser kein organischer Farbstoff gebleicht wird.

Um diess zu zeigen, wurden die Blumenkronen verschiedener Pflanzen $\frac{1}{4}$—$\frac{1}{2}$ Stunde im Wasserbade bis höchstens 60—70° C. erhitzt. Höhere Temperatur und längeres Verweilen im Wasserbade dürfen, um Entmischungen der Farben zu vermeiden, nicht angewendet werden. Als die so getrockneten Blüthen mit trocknem, schwefligsauren Gas, welches man dadurch herstellt, dass man unter einer ausgetrockneten Glasglocke eine Hand voll trocknes, schwefligsaures Kali in concentrirte Schwefelsäure schüttet, 48 Stunden behandelt wurden, waren dieselben nicht im Mindesten verändert worden. So verhielten sich: die rosa und violetten Balsaminen, rosa und blaue Astern, Rosen, Distel- und Oleanderblüthen, Phlox, Georginen in allen Farben, Rothkohl, Granatblüthen, blaue und rothe Verbenen, Rittersporn, *Echium vulgare*, *Erythrina*, feuerrothe Lobelien u. a.

Als darauf die getrockneten Blüthen mit Wasser befeuchtet und so lange damit in Berührung gelassen wurden, bis dasselbe wieder in das Zellgewebe eingezogen war, gelang es leicht, die Pigmente, mit Ausnahme der *gelben* (und *grünen*), in dem trocknen Dampf der Säure zu bleichen.

So wie nun die Pflanzenfarben nicht gebleicht werden können, wenn sie sich nicht in ihrem natürlichen Feuchtigkeitszustande befinden, so wird auch umgekehrt die gebleichte Verbindung zersetzt, wenn man derselben das Wasser entzieht. Das Letztere kann auf sehr verschiedene Weise geschehen, wie weiter unten gezeigt werden soll.

2. Zunächst muss hier noch bemerkt werden, dass die Farben verschiedener Pflanzen, namentlich *rothe*, *braunrothe* und *purpurfarbene*, von schwefliger Säure nicht angegriffen werden. Die Farbe der Blüthe erscheint zwar in einigen Fällen heller, doch rührt diess daher, dass ein Theil des Farbstoffes unverändert von der schwefligen Säure aufgelöst worden ist und dieselbe färbt, wie z. B. der Farbstoff der Granatblüthe.

Nicht verändert wurden von der grossen Zahl untersuchter Pflanzenblüthen die Farben von:

Scabiosa atropurpurea major, Pfefferschoten (Früchte von *Capsicum annuum*), von rosa *Anthemis Chrysanthemum*, *Ribes sanguineum*, *Tritonia aurea*, Hagebutten, Mohrrüben und Cochenille.

Die in schwefliger Säure mit unveränderter Farbe sich lösenden Farbstoffe, wie z. B. der tiefpurpurne der *Scabiosa atropurpurea*, werden farblos, wenn man gepulvertes Eisen und einige Tropfen Schwefelsäure zu der Flüssigkeit hinzufügt, oxydiren sich aber an der Luft und erhalten ihre ursprüngliche Farbe wieder.

3. Eine andere Reihe von Farben, Roth und Carmin, werden von schwefliger Säure *zerstört*. Dazu gehören die Pigmente von:

Beta vulgaris (der rothen Rübe) — der Winterblume (*Gomphrena globosa*), des rothen Sauerampfers (*Rumex obtusifol. purp.*) — vom Garten-Fuchsschwanz (*Amarantus caudatus*) — vom Hahnenkamm (*Celosia cristata*) und *Cactus Altensteinii.*

Am schnellsten wird der Farbstoff der rothen Rübe (in 3 Stunden) zerstört.

4. *Gelbe* Farben werden von der schwefligen Säure *nicht verändert.* Hiervon bildet nur die Farbe von *Oenothera*

biennis eine Ausnahme, welche zerstört und in ein schmutziges Braun verwandelt wird. — Ebensowenig wird *Grün* (Chlorophyll) *verändert*.

Einzelne carminrothe Blüthen, z. B. Georginen, werden durch schweflige Säure *hellfleischfarben* gebleicht. Auch diese Farbe wird dann nicht weiter von schwefliger Säure angegriffen.

Da nun *Gelb*, *Grün* und *Hellfleischfarben* nicht von der Säure angegriffen werden, so findet man verschiedene Blüthen nach dem Behandeln mit schwefliger Säure nicht *weiss* gebleicht, sondern *gelb*, *grün* oder *hellfleischfarben*, wenn die Blüthe zwei auf einander liegende Farben besitzt. In diesem Fall wird die *Deckfarbe* hinweggenommen durch die bleichende Eigenschaft der Säure, und es kommt die *gelbe*, *grüne* oder *fleischfarbene Grundfarbe* zum Vorschein. In der Regel kann man schon von vorn herein erkennen, ob eine von den obigen Grundfarben vorhanden ist, da die Ränder oder die Spitzen und die Basis der Blumenkronenblätter die eine oder die andere verrathen. So wird z. B. die gelb und roth gefärbte Tulpe *gelb*, die grün und roth gefärbte *Clivia nobilis grün*, die carminrothe Nelke mit fleischfarbener Basis *fleischfarben*.

Ist die Farbe eine gemischte, wie z. B. Orange, aus Gelb und Roth zusammengesetzt, so wird das *Roth* durch die Säure hinweggenommen und das *Gelb* kommt zum Vorschein. — Alle *orangefarbenen* Blüthen werden *gelb* durch schweflige Säure. So z. B. *Canna indica*, orangefarbene Georginen, Apfelsinenschalen, Pomeranzenschalen.

5) So wie nun die schweflige Säure Körper von mächtig färbender Kraft, wie Brom, Jod, zu farblosen Verbindungen auflöst, bildet dieselbe mit den Pflanzenfarbstoffen Verbindungen, die aber viel leichter zersetzbar sind, als die Verbindungen mit Jod und Brom, wenn sie in Holzgeist gelöst sind, und können auf mannigfache Weise zerlegt werden.

Die Flüssigkeiten, welche die Farbe aus den gebleichten Verbindungen wieder herstellen, sind theils

1) *mischbar* mit Wasser, wie z. B. die *Säuren*,

2) *nicht* mischbar mit Wasser, wie z. B. Aether, die ätherischen Oele, Karbolsäure, Buttersäure, Benzol etc.

Die ersteren, die verdünnten Mineral- und Pflanzensäuren, stellen die Farben wieder her, gleichgültig, ob die Säure eine *stärkere* oder eine *schwächere* ist, wie die schweflige Säure, und ist das Abscheiden des Farbstoffes aus der farblosen Verbindung nicht eine Folge der *Stärke* der Säure, sondern der Wirkung der *chemischen Masse* der zugefügten Säure. Die Säure wirkt allerdings um so schneller, je stärker dieselbe ist.

Durch die Wirkung der chemischen Masse wird es möglich, dass eine ziemlich lose Verbindung, wie die der Pigmente mit schwefliger Säure, von Säuren zerstört wird, die man als relativ schwächere anzusehen Gründe hat, wie z. B. von *Essigsäure*, *Milchsäure*, *Ameisensäure* u. a., welche, wie ich durch vielfache Versuche gezeigt habe, die gebleichte Verbindung wieder zerlegen, indem sie, wenn auch nur tropfenweise zugesetzt, im Verhältniss zu der geringen Menge schwefliger Säure, die die gebleichte Verbindung enthält, ein verhältnissmässig grosses Gewicht repräsentiren.

Findet nun der umgekehrte Fall statt, d. h. ist das Gewicht der schwefligen Säure sehr gross im Verhältniss zu der absorbirten Mineralsäure, so wirkt die schweflige Säure bleichend ebenfalls in Folge ihrer *chemischen Masse*, trotzdem dass sie eine stärkere Säure zu bekämpfen hat. Sehr beweisend in dieser Beziehung ist der folgende Versuch:

Man nehme eine grössere Quantität einer leicht bleichbaren Blüthe, z. B. einer cochenillefarbenen Fuchsie, lege dieselbe in concentrirte Salzsäure etwa eine Viertelstunde lang, bis die Blüthen von der Säure gehörig durchzogen sind, und lasse alsdann die Pflanzentheile von der anhängenden Säure durch Abtropfen oberflächlich befreien, vertheile die einzelnen Blumenkronenblätter in einzelne Reagensgläser und übergiesse sie der Reihe nach mit verschiedenen Quantitäten schwefliger Säure: das erste mit einem Tropfen derselben, das zweite mit zwei Tropfen u. s. w.

Man wird alsdann nach einer Stunde oder noch früher beobachten, dass die Blätter, welche mit relativ wenig schwefliger Säure im Verhältniss zur absorbirten Salzsäure übergossen waren, unverändert roth bleiben, während *gradatim* die bleichende Kraft der schwefligen Säure immer mehr sich bemerkbar macht in den Gläsern, die grössere Quantitäten derselben enthielten. Man kann in einzelnen Gläsern die beiden Säuren förmlich mit einander kämpfen sehen, denn die Blätter werden abwechselnd weiss, dann wieder roth, wiederum weiss u. s. w., bis bei einer genügenden Quantität schwefliger Säure die Herrschaft der stärkeren Mineralsäure gänzlich vernichtet wird. Die letztere wird übrigens auch immer verdünnter, je mehr schweflige Säure hinzugegossen wird.

6. Wenn nun bei den mit Wasser mischbaren Mineralsäuren nur die Massenwirkung, nicht die Stärke der Säure den Ausschlag bei den besprochenen Verwandlungen giebt, so zeigen die mit Wasser *nicht mischbaren* Substanzen: die *ätherischen Oele*, *Aether*, *Kreosot*, *Buttersäure*, *Benzol* (ger. *Steinkohlennaphta)*, *Karbolsäure* u. s. w. eine ganz andere Wirkung. Diese Substanzen, wenn sie auf die gebleichten Blüthen gebracht werden, dringen nämlich (in Zeit von einer halben Stunde bis zu einigen Stunden) in das Zellgewebe ein, erfüllen dasselbe vollständig und *verdrängen* das Wasser, ohne welches die farblose Verbindung nicht bestehen kann. In Folge dieser Wasserausdrängung zerfällt die gebleichte Verbindung und die Farbe derselben kommt wieder zum Vorschein.

Das verdrängte Wasser kann man unter allen Umstanden wahrnehmen, indem es sich unter dem angewendeten Verdrängungsmittel als eine besondere Schicht, oft etwas gefärbt, oft farblos und mehr oder weniger von der absorbirten Säure sauerreagirend, absetzt.

Die Wasser verdrängende Flüssigkeit bleibt häufig ganz farblos und ist nur dann gefärbt, wenn das behandelte Pigment darin etwas löslich ist.

Karbolsäure und *Buttersäure* zeigen die Eigenthümlichkeit, dass sie die abgeschiedenen Farbstoffe in sich aufnehmen und sich färben, oft in so hohem Grade, dass sie

manchmal die ganze Quantität des Pigments absorbiren, wodurch sie also selbst wieder bleichend wirken. Setzt man zu der farbstoffhaltigen Karbolsäure und Buttersäure schweflige Säure im Ueberschuss und schüttelt die Flüssigkeiten gut durcheinander, so entreisst die letztere den ersteren den Farbstoff wieder und entfärbt dieselben in Folge dessen.

7. Die Dämpfe verschiedener Flüssigkeiten stellen ebenfalls in gewissen Fällen die Farben aus den gebleichten Verbindungen her. So wirkt bei gewöhnlicher Temperatur der Dampf der *Salzsäure*, *Salpetersäure*, *Chlor*, *Jod*, *Brom*.

Ebenso ruft der Dampf des *absoluten* Aethers, des *Pfeffermünzöls*, *Kümmelöls*, *Benzols*, des *Kreosots* bei gewöhnlicher Temperatur die Pigmente nur viel langsamer hervor, indem derselbe langsam das Wasser aus den Zellen verdrängt. — Giesst man in ein enges Reagensglas eine dünne Schicht Aether, und steckt in den oberen Theil desselben eine gebleichte Blüthe so hinein, dass dieselbe die Wände dicht berührt, so sieht man, nachdem das Gefäss verschlossen worden, allmählich das Wasser aus der Blüthe an den Wänden herunterlaufen, und findet dasselbe nachher unter der Aetherschicht.

Der Dampf der *Ameisensäure* und der *Essigsäure* dagegen können bei gewöhnlicher Temperatur die Farben *nicht* wieder herstellen. Diese Erscheinung giebt den schlagendsten Beweis ab für die Theorie der Massenwirkung bei der Zersetzung der schwefligsauren Verbindungen. Die Ameisensäure und Essigsäure als Flüssigkeiten vermögen sehr wohl die schwefligsauren Verbindungen zu zerlegen. In Dampfform bei gewöhnlicher Temperatur ist indessen die Masse derselben zu gering um, selbst nach 48 Stunden, eine Zersetzung hervorzurufen. Man darf zu solchen Versuchen keine Verbindungen von Pigmenten wählen, die sich leicht an der Luft, durch Oxydation der schwefligen Säure, wieder färben, und thut in allen Fällen wohl daran, durch einen Gegenversuch an der Luft sich zu überzeugen, ob die Verbindung, mit der man experimentirt, obige Eigenschaft hat oder nicht.

Der Dampf des *Aethers*, *Pfeffermünzöls* stellt, wie oben angegeben, die Farben auch in viel längerer Zeit erst her, weil eben die *Masse*, die in einem bestimmten Zeitraum wirken kann, verhältnissmässig sehr klein ist. .

8. Die Wärme zerstört die gebleichten schwefligsauren Verbindungen fast augenblicklich. Legt man eine gebleichte Blüthe auf eine durch Wasserdämpfe erhitzte Porcellanplatte, so erscheint die Farbe sogleich, und zwar aus 3 Gründen: 1) wird Wasser ausgetrieben, 2) auch schweflige Säure und 3) können die schwefligsauren Verbindungen, auch wenn Wasser und schweflige Säure genugsam vorhanden sind, nur bei einer bestimmten mittleren Temperatur überhaupt existiren.

Diess lässt sich durch folgenden von Schönbein zuerst angestellten Versuch, den ich wiederholt habe, beweisen. — Setzt man nämlich eine gebleichte Rose der Einwirkung von siedenden Wasserdämpfen aus, so röthet sie sich sogleich, wird aber beim Erkalten wieder farblos, im heissem Wasserdampf wieder *roth* u. s. w. Hier ist nun kein Mangel an Wasser und ebensowenig an schwefliger Säure, denn im letzteren Fall würde beim Erkalten kein Bleichen stattfinden können.

Kältemischungen zerstören ebenfalls die schwefligsauren Verbindungen, weil das *Wasser ausfriert*, und weil, wie eben gezeigt, eine bestimmte mittlere Temperatur zur Existenz der Verbindungen erforderlich ist.

9. Den schlagendsten Beweis dafür, dass die Existenz der farblosen Verbindungen an das Vorhandensein einer bestimmten Wassermenge gebunden ist, liefert das Verhalten der gebleichten Blüthen zu *trocknem*, *völlig neutralem* Chlorcalcium. Wenn man ein Blatt ausgebreitet auf trocknes Chlorcalcium legt, so erscheint in kurzer Zeit die Farbe wieder und das Chlorcalcium ist mit mehr oder weniger gefärbtem Wasser ganz durchzogen.

10. Setzt man zu den farblosen Verbindungen *Gallussäure* und *Pyrogallussäure* etc., so tritt keine Zersetzung ein.

11. *Schwefelkohlenstoff* verhält sich eigenthümlich. Nachdem derselbe durch Wasserverdrängung die Farbe der Blüthe wieder hergestellt, löst derselbe, vermöge seines

grossen Auflösungsvermögens gegen Farbstoffe, in demselben Augenblicke auch das Pigment auf, so dass der Pflanzentheil nach wie vor gebleicht erscheint. Diess kann man leicht an Blüthen von rothen Georginen, *Erythrina crista galli* und am Rothkohl zeigen.

12. Absoluter *Alkohol*, *Weingeist*, *Holzgeist* üben keine zersetzende Wirkung gegen die farblosen schwefligsauren Verbindungen aus. Denn 1) sind die Flüssigkeiten leicht und in jedem Verhältniss mit Wasser mischbar, und 2) absorbiren dieselben reichlich schwefligsaures Gas und die Auflösung des schwefligsauren Gases in Weingeist und Holzgeist wirkt selbst ebenso bleichend gegen Blüthenfarbstoffe, wenn dieselben in ihrem natürlichen Feuchtigkeitszustand sich befinden, wie die Auflösung des Gases in Wasser.

13. Salzlösungen, wie z. B. von Chlorkalium, Chlornatrium, essigsaures Natron, verändern die gebleichten Verbindungen nicht.

14. Der Dampf des Jods, Broms und Chlors wirken zersetzend, indem dadurch Jod-, Brom- und Chlorschwefelsäure erzeugt wird.

15. Einige gebleichte Blumenkronen, z. B. rothe Mohnblüthen, Balsaminen, rothe Camellien, werden schon durch mechanischen Druck zwischen den Fingern wieder gefärbt, indem das Wasser ausgepresst wird. Bei den genannten Blüthen scheinen die Zellgefässe eine eigenthümliche Construction zu besitzen.

16. *Kohlenstickstoffsäure* verhält sich eigenthümlich. Nachdem sie aus der gebleichten Verbindung den Farbstoff wieder abgeschieden, wird die Farbe dann in ein eigenthümliches Feuerroth verwandelt. Die Säure färbt nämlich nun selbst die rothen und blauen Pigmente. So werden gebleichte Fuchsien, rothe und blaue Astern, carminrothe Georginen, Rothkohl, *Polygonum Sieboldii*, *Erythrina* etc., d. h. also die verschiedensten Nüancen in Dunkelrosa, Roth und Carmin in das eigenthümliche grelle Feuerroth zuletzt verwandelt, ebenso von blauen Farben: *Echium vulgare*, während Phloxblüthe rothbraun gefärbt wird.

Weisse Farben, z. B. weisse Astern und Camellien, werden von der Kohlenstickstoffsäure durchaus nicht weiter verändert.

17. Seifenwasser stellt die Farbe der gebleichten Verbindung *nicht* wieder her. Reibt man eine dunkelblaue Aster nach dem Bleichen mit Seifenschaum ein, so erhält sich die weisse Farbe nach 24 Stunden noch unverändert. Der Grund ist, dass die neutralen schwefligsauren Alkalien ebenfalls bleichende Eigenschaften besitzen. Die schweflige Säure findet in der Seife nur so viel Alkali vor, dass sich saures oder höchstens neutrales schwefligsaures Alkali bildet. Nur darf man begreiflicher Weise zu diesem Versuch nicht solche schwefligsaure Pigmentverbindungen wählen, die sich an der Luft durch Sauerstoffanziehung schnell oxydiren.

18. Welchen Einfluss vergrösserter oder verminderter Luftdruck, womit also im ersten Fall ein relativ grösseres Quantum Sauerstoff bei gleichem Volumen Luft der Pflanze zugeführt wird, auf die Farbe und Form der Blüthen und Blätter ausübt, zeigt deutlich die Alpenprimel (*Primula minima*). — Auf grossen Höhen bilden die Blätter derselben höchst unscheinbare Formen und verwachsen, so dass man grössere Quantitäten, wie bei uns den Rasen, ausstechen kann. Die Blüthe dagegen ist gross und besitzt eine schöne, satte Farbe. Sticht man die Pflanze mit Wurzeln und dem nöthigen Erdreich aus und bringt denselben in die Ebene, so entwickeln sich die Blätter viel stärker, und in Folge der starken Blattentwickelung verkümmert die Blüthe und kommt ungefärbt und ganz klein zum Vorschein. — Bringt man andere Alpenpflanzen aus den höheren Regionen völlig entwickelt in die Ebene, so sterben dieselben bei der sorgfältigsten Pflege ab und vertrocknen, schlagen aber hernach aus der Wurzel wieder von Neuem aus.

19. Der Aether *reducirt* viele Farbstoffe, wie im Original ausgeführt ist. Hier soll nur ein Versuch von Vohl in Bonn erwähnt werden. Wenn nämlich Rosskastanienblätter, die Jahre lang im Herbarium gelegen haben und in eine tiefbraune humusartige Substanz verwandelt sind,

mit Aether übergossen werden, so wird die braune Substanz wieder in Grün zurückgeführt. — Auch noch andere Beispiele von Farben, die nach der Hinwegnahme durch den Aether an der Luft wieder zum Vorschein kommen, habe ich in der Originalabhandlung angeführt.

II. Von den mechanischen Wirkungen der schwefligen Säure und anderer Flüssigkeiten.

(Verwandlungen der Thier- und Pflanzenfaser.)

So wie die gelben Pflanzenfarben werden auch die rein gelben Farben thierischer Stoffe, z. B. Federn (Stieglitz- oder Canarienvogelfedern), von der schwefligen Säure nicht gebleicht. Die schweflige Säure besitzt dagegen das Vermögen, die *schwachgelbliche* oder *unreinweisse* Pflanzen- und Thierfaser auf eine andere Weise zu verwandeln, und theilt diese Eigenschaft mit noch anderen Mineralsäuren. Allein hier ist die Wirkung eine Folge mechanischer Effecte der angeführten Flüssigkeiten.

Bei den gewöhnlichen Schwellungs- und Contractionserscheinungen, wie diejenigen sind, welche durch den grösseren oder geringeren Wassergehalt der Luft bedingt werden, erleidet die körperliche Substanz keine Veränderung. Das Haar des Hygrometers und die Darmsaite des Wettermännchens verlängert und verkürzt sich, und die Volumen-Vergrösserung oder -Verminderung bildet die einzige Folge des Schwellens oder des Zusammenziehens.

Die Erscheinungen aber, welche durch schweflige Säure, sei es in Gasform (aber feucht) oder im tropfbar flüssigen Zustande, ebenso wie durch andere Mineralsäuren in der Pflanzen- und Thierfaser hervorgerufen werden, sind anderer Art und haben mit den obigen nur die Vergrösserung oder Verminderung des Volumens gemein. Mit der Volumveränderung geht aber eine vollkommene molekulare Verwandlung der Substanz selbst vor sich, die sich dauernd erhält, auch nachdem die Ursache der Verwandlung, die Säure, entfernt worden. Man hat demnach 2 Arten von Veränderungen zu unterscheiden:

1) *Schwellungs-* und *Contractionserscheinungen ohne* molekulare Veränderung der Materie, und
2) Schwellungs- und Contractionserscheinungen *mit* molekularer Veränderung der Substanz.

Die Veränderungen der letzten Art gehen von Kräften aus, welche nach allen 3 Dimensionen gleichmässig und gleich intensiv wirken. Die Wirkung der Kräfte erscheint aber für das Auge nicht immer gleichmässig, weil es keinen festen Körper giebt, der nach allen Richtungen hin ganz gleichartig ausdehnbar und zusammenziehbar ist, und die hier zu besprechenden, in Gestalt von Fasern und Fäden auftretenden Körper namentlich in der Richtung der Längenaxe einen viel grösseren Widerstand gegen von aussen wirkende Kräfte entgegensetzen, als in den anderen Dimensionen, d. h. in den Ebenen, senkrecht auf die Längenaxe.

Man kann also, ohne einen Fehler zu begehen, sagen: *„die durch Säuren hervorgerufenen Schwellungserscheinungen rühren von Kräften her, die in Ebenen, senkrecht von der Längenaxe gleichförmig abziehend wirken,* (denn diese senkrechten Ebenen repräsentiren die Lage der Mittelkräfte aller nur denkbaren von der Längenaxe abziehenden Kräfte)“.

Diese Kräfte wirken, da sie keine grosse Intensität besitzen, nicht *momentan*, aber da sie continuirlich thätig sind, so würden nur wenige Substanzen sich ihrem Einflusse mit der Länge der Zeit ganz entziehen können. Bei dem Aufschwellen geht nun allmählich eine völlige Verwandlung in der Molekularconstruction der Thier- und Pflanzenfaser vor sich, und wird die Farbe in allen Fällen verändert, und die *geschwollene, aufgequollene Thier-* und *Pflanzenfaser* ist *weiss*. — Durch das gleichförmige Schwellen wird nämlich die Oberfläche ausserordentlich regelmässig ausgedehnt, sie wird homogener und glatter gemacht und erhält in allen Fällen die gleiche Eigenschaft, nämlich: alle Lichtstrahlen gleich gut zu diffundiren, d. h. *weiss* zu erscheinen. — Ist der Widerstand der Faser im Verhältniss zu den ziehenden Kräften gross, so zeigt sich nur eine Herabstimmung des Farbentons. In diesem Fall wird nur die äusserste Oberfläche, d. h. die zartesten Fi-

bern geschwellt und dadurch *weiss*, und dieses *Weiss*, vermischt mit der übrigen Farbe giebt den *helleren* Farbenton.

1. Das auffallendste Beispiel einer solchen molekularen Umwandlung durch Säuren zeigt die Papierfaser, welche durch Schwefelsäure von bestimmter Verdünnung in das *englische Pergamentpapier*, d. h. in eine so cohärente Substanz verwandelt wird, dass man den Ursprung derselben kaum errathen würde.

2. *Rohr*, *Schilf*, *Stroh* werden nun durch *schweflige* Säure gebleicht. Hierbei wird weder eine farblose Doppelverbindung mit der gelblichen Farbe erzeugt, denn dieselbe müsste durch Wärme zerstört werden, noch wird eine Substanz ausgezogen oder reducirt und dabei etwas Schwefelsäure erzeugt.

Das gebleichte italienische Stroh wird durch Ammoniak wieder tiefgelb, durch schweflige Säure wieder weiss. — Man kann aber das durch Ammoniak gelb gemachte Stroh auch durch sehr verdünnte Salzsäure wieder weiss (oder besser gesagt: hell) machen. Nimmt man dagegen concentrirtere Säure, so wird das Stroh wieder gelb. Ebenso wirken ausserordentlich verdünnte Schwefelsäure und Salpetersäure und Phosphorsäure entgegengesetzt wie dieselben im concentrirteren Zustande.

Wird das durch concentrirtere Salzsäure gelb gewordene Stroh mit Kali behandelt, so wird es noch tiefer gelb. Wird dagegen ausserordentlich verdünntes Kali angewendet (in Form von Seife), so wird es hell gemacht. So wirkt also auch concentrirteres Alkali entgegengesetzt wie das ausserordentlich verdünnte.

So verhält sich nun das gelbliche *Schilfrohr* und alle gelblichen Grasstengel u. s. w. — Bei der mikroskopischen Untersuchung dieser Veränderungen bemerkt man, dass die Oberfläche des gelben Strohes aus *hellen breiten* und *dunkleren schmalen* Streifen besteht. Nach dem Bleichen dagegen sind die hellen Streifen *schmäler*, die *dunkleren* dagegen in Folge des Schwellens *breiter* geworden, und wenn das gebleichte Stroh wieder durch Salpetersäure gelb gemacht wird, so ist die Zeichnung ähnlich wie im ersten Fall, d. h. die *breiten* Streifen hell und die schmalen

dunkel. — Mais- und Zuckerrohrhalme verhielten sich ähnlich.

3. *Holz-* und *Spahngeflechte* werden im Dampf und in der flüssigen Säure weiss. Behandelt man die weissgemachten Theile mit verdünntem Kali, so wird die Farbe tiefer gelb als vorher, in schwefliger Säure wieder weiss. Sehr verdünnte Salzsäure oder Schwefelsäure macht das Geflecht ebenfalls weiss und wird die weisse oder helle Farbe durch Erhitzen nicht alterirt. — Doch können nicht alle Holzarten, selbst nicht verschiedene Arten desselben Holzes gebleicht werden, sondern verhalten sich dieselben verschieden.

Die harte Hornschale frischer Wallnüsse, sorgfältig gereinigt, wird in schwefliger Säure auffallend hell, ebenso die Pfirsich- und Pflaumenkerne, Kastanien etc.

Ein zarter Hobelspahn von rosagelblichem Tannenholz, vollkommen *eben*, behielt seine Ebene in der schwefligen Säure bei und veränderte die Farbe der Oberfläche nicht, dagegen zerreisst der Spahn allmählich und die gequollene *Bruchfläche* war *schneeweiss* und zeigte sich unter dem Mikroskop trotz starker Vergrösserung als eine auffallend gerade Linie. Die Zahl der Risse vermehrte sich immer mehr, zuletzt zerfiel derselbe in kleine Stücke.

Wie oben gesagt, wurde ein Spahngeflecht weiss, der rosagelbliche Hobelspahn dagegen an der Oberfläche nicht verändert. Es kann nämlich nur dasjenige Holz gebleicht werden, dessen Oberfläche in einen gequollenen Zustand versetzt werden kann. — Ist der Widerstand der Faser grösser als die ziehenden Kräfte, so ist der Effect gleich Null und erleidet die Oberfläche keine Veränderung.

Ist der Hobelspahn in Form einer hängenden Locke zusammengedreht, so dreht sich derselbe schnell in der Säure auf, indem die von der Längenaxe abziehenden Kräfte so lange wirken, bis die gegen einander geneigten Ebenen desselben in *eine* Ebene zusammengefallen sind, denn alsdann ist vorläufig Gleichgewicht hergestellt. Indem die Kräfte aber nur continuirlich auf die Oberflächen wirken, überwinden sie zuletzt den Widerstand der Faser und letztere *zerreisst*. — Legt man einen Wollenfaden zu

lange Zeit in verdünnte Mineralsäuren, so wird derselbe spröde, indem die Elasticitätsgrenze durch das Schwellen zuletzt überschritten wird und die Faser *zerreisst.*

4) *Badeschwamm* wird von schwefliger Säure gebleicht und zieht die Säure aus den dunkelbraunen Exemplaren Eisenoxyd aus, welche letztere Eigenschaft die verdünnten Mineralsäuren ebenfalls besitzen. Allein die letzteren bringen *nicht* das schöne *Weiss* der schwefligen Säure hervor, sondern der Schwamm bleibt gelblich. Lässt man dagegen die Mineralsäuren in einem ausserordentlich verdünnten Zustande mit dem Schwamm in Berührung, so erhält man ein mehr oder weniger reines Weiss, indem sie nun schwellend wirken, während sie vorher mehr contrahirende Eigenschaften besassen.

5. *Horn* kann durch schweflige Säure durch Schwellen gebleicht werden, ebenso aber auch durch ausserordentlich verdünnte Phosphorsäure, Salzsäure und Schwefelsäure. Ebenso verhalten sich diese sehr verdünnten Säuren gegen *Darmsaiten*, *Federkiele*, *Plättchen vom Pferdehuf*, *gelbliche Fussnägel* und *verhärtete Haut* z. B. Hühneraugen, welche schneeweiss werden.

Hiernach hat man zu unterscheiden:

1. Flüssigkeiten, welche die Thier- und Pflanzenfaser zum Schwellen bringen und die molekulare Construction *verändern.* Die Aenderung ist überall die nämliche in Bezug auf die Oberfläche und besteht in einem Homogenmachen oder Glätten derselben, in Folge welcher Wirkung sie nun *weisses* Licht zurückwirft. Dazu gehören die ausserordentlich verdünnten Mineralsäuren und die schweflige Säure in jeder Form.

2. *Flüssigkeiten*, welche zusammenziehend, also entgegengesetzt wirken: Diess sind die concentrirteren Mineralsäuren und der Weingeist. Die Eigenschaft des letzteren ist an einem Wollenfaden leicht zu zeigen, welcher dadurch zusammengedreht wird. An den anatomischen Präparaten wirkt derselbe *weissmachend*, durch Entziehung von Wasser.

3. *Flüssigkeiten*, welche schwellend wirken, *ohne* bleibende molekulare Veränderung; wozu Aether, sehr verdünnte Alkalien und Wasser gehören.

III.

Beiträge zur Kenntniss der Eigenschaften der Stärke.

I. Ueber das Verhalten einiger Stärkearten gegen Wasser, Alkohol und Jodlösungen.

Von

Dr. J. J. Pohl.

Erst in neuerer Zeit hat man das Verhalten der Stärke gegen Wasser, Alkohol und Jodlösungen etwas genauer untersucht und dadurch manchen Irrthum bezüglich der physikalischen Eigenschaften derselben beseitigen können. Nichtsdestoweniger sind aber die Beziehungen der genannten Agentien zur Stärke noch ungenügend erforscht und die folgenden gelegentlich einer grösseren chemisch-technischen Untersuchung der Stärkearten bereits in den Jahren 1849 und 1852 gefundenen Thatsachen dürften, wenn auch Manches davon seitdem von anderen Beobachtern angedeutet wurde, immerhin noch einige Beachtung verdienen. Die erwähnten mikroskopischen Prüfungen sind mit einem grossen Mikroskope von Plössl bei 469maliger Vergrösserung (bezogen auf 8 Par.-Zoll Sehweite) gemacht, und nur bei Benutzung des polarisirten Lichtes wurde die schwächere Vergrösserung von 112 Mal gewählt.

A. Kartoffelstärke.

In den chemischen Handbüchern findet man allgemein die unbedingte Angabe, dass die Kartoffelstärke Schichtenbildung zeige. Diese Bemerkung ist jedoch insofern un-

richtig, als man die Schichten nur an der mit gewissen Flüssigkeiten benetzten Kartoffelstärke wahrnimmt. Trockne Stärke zeigt nämlich unter den stärksten Vergrösserungen und den günstigsten Beleuchtungsweisen betrachtet keine Spur von Schichtung. In diesem Zustande erscheint die Kartoffelstärke nicht nur weniger durchsichtig als nach der Benetzung mit Wasser, sondern auch oft mit unebener Oberfläche und mit Falten, bandförmigen Streifen sowie feinen Linien versehen, welche grosse Aehnlichkeit mit Rissen zeigen. An verschiedenen Individuen findet man aber diese Merkmale ausserordentlich variirt, obschon an jedem Korne entschieden der sogenannte Fritzsche'sche Kern hervortritt. Die bekannten Erscheinungen an der Kartoffelstärke im polarisirten Lichte zeigen sich auch im trocknen Zustande, jedoch matter und mehr verwaschen als nach der Befeuchtung mit Wasser. Legt man die Stärke ins Wasser, so lassen sich sogleich die Schichten beobachten, welche wieder verschwinden sobald das Wasser verdunstet ist. Diese Thatsache beweist wohl auf das Bestimmteste das Vorhandensein einer schon mehrfach behaupteten Umhüllung der Kartoffelstärke, welche etwas rauh und weniger durchsichtig als das Innere der Körner, auch nicht geschichtet ist, vom Wasser aber leicht durchtränkt, vollkommen durchsichtig wird und dann den inneren geschichteten Theil der Stärke beobachten lässt.

Benetzt man die Kartoffelstärke mit absolutem Alkohol, so zeigt sich ebensowenig eine Schichtenbildung wie im trocknen Zustande, und selbst Aufkochen damit bringt keine weitere Veränderung hervor. Nur nach stundenlangem Kochen erweitert sich der Kern der Stärke und wird von 2 bis 6 mehr minder feinen und langen Rissen umgeben, ohne dass sonst eine auffällige Volumvergrösserung des Kornes einträte. Letztere Thatsache beobachtete übrigens schon Naegeli*). Diese Risse erscheinen im wasserhaltigen Alkohol um so eher, je mehr Wasser dem Alkohol beigemischt ist, und ebenso wird bei längerer

*) Naegeli und Cramer: Pflanzenphysiologische Untersuchungen. 2. Heft, p. 61.

Einwirkung eines stärker verdünnten Alkohols eine Volumvergrösserung der Stärke wahrnehmbar. Kann bei den Versuchen mit Weingeist der Alkohol frei verdampfen, so tritt in dem Maasse als diess geschieht, die Flüssigkeit also wasserreicher wird, langsam die Schichtenbildung hervor. Eine weitere Einwirkung auf die Structur des Inneren der Stärke übt jedoch der Weingeist nicht aus, denn selbst nach 16stündiger Behandlung damit treten unter Wasser die Schichten wieder hervor; die mit Alkohol behandelte Kartoffelstärke zeigt übrigens die Polarisationserscheinungen schärfer als im mit Wasser benetzten Zustande. Der Kern tritt an der Kartoffelstärke unter Alkohol dunkel fast schwarz hervor.

Versetzt man diese Stärke mit Alkohol und Jodtinctur, so wird selbe mehr minder braun gefärbt und es zeigen sich sonst dieselben Erscheinungen wie bei der Behandlung mit reinem Alkohol. Erst nach Hinzugabe eines grossen Ueberschusses von Wasser erfolgt die gewöhnliche Jodreaction, wonach die Schichten ausgezeichnet deutlich hervortreten. Diese für die Auffindung der Stärke bei chemischen und pflanzenphysiologischen Untersuchungen hochwichtige Thatsache erklärt sich einfach daraus, dass das Lösungsvermögen des Alkohols für Jod grösser ist als die Anziehungskraft der Stärke zum Jod. Diente zum Versuche Weingeist, so erscheint die blaue Färbung der Stärke in dem Maasse mit den Schichten als die Flüssigkeit durch Verdampfung alkoholärmer wird.

Durch Jodwasser oder Jodtinctur gebläute Kartoffelstärke kann durch wiederholte Behandlung mit kaltem reinen Wasser vollkommen entfärbt werden, fügt man dann wieder etwas der Jodlösung zu, so tritt Bläuung ein, die man durch überschüssiges Wasser abermals entfernen kann etc. Es löst in diesem Falle das Wasser alles Jod, welches blos mechanisch der Stärke adhärirt, und höchst fein vertheilt mehr minder intensiv die Farbe seines Dampfes zeigt. Rascher bewirkt diese Entfärbung gebläuter Kartoffelstärke der Weingeist, welcher bekanntlich ein viel besseres Lösungsmittel für Jod als das Wasser ist. Nach meiner Meinung giebt dieses Verhalten einen schlagenden

Beweis für die Nichtexistenz einer chemischen Verbindung der Stärke mit dem Jod. Wollte man nämlich jetzt noch von einer chemischen Verbindung beider Körper sprechen, so müsste man annehmen, dass selbe nur bei sehr grossem Wasserübersehuss entstehe, welcher also gewiss hinreichte, um chemisch wirken zu können, somit auch die behauptete Verbindung im Entstehungsmomente zu zerstören. Demungeachtet träte aber diese Einwirkung erst nach geraumer Zeit und unverhältnissmässig grosser Wasserzugabe ein, welche Erscheinung unter den obwaltenden Umständen nicht nur gegen das Gesetz der Aequivalente, sondern überhaupt widersinnig wäre. Selbst die angebliche Entdeckung Duray's*) einer weissen Jodstärke spricht nicht für eine chemische Verbindung des Jods mit der Stärke. Im Gegentheil ist Duray's Angaben zu entnehmen, dass er nicht unveränderte Stärke, sondern Amidulin und zum Theil Dextrin vor sich hatte, denen eine kleine Menge einer Jodverbindung mechanisch anhaftete.

Auch die Entfärbung des mit Jod gebläuten Stärkekleisters beim Erhitzen, welche übrigens bei einem Jodüberschuss nicht stattfindet, lässt sich durch Lösung des blos mechanisch abgelagerten Jods leicht erklären, seit man weiss, dass heisses Wasser viel mehr Jod löse als kaltes, und bei Berücksichtigung des Umstandes, dass die Adhäsionskraft und Absorptionsfähigkeit aller Körper im erhitzten Zustande wesentlich abnehme. Erwärmt man also sogenannten Jodstärkekleister bis nahe zur Kochhitze des Wassers, so nimmt offenbar die Adhäsions- und Absorptionskraft der Stärke zum Jod ab, das Lösungsvermögen des Wassers für Letzteres hingegen zu, und es giebt einen Moment, in welchem das Jod von der Stärke ins Wasser übergehen kann, sogar zum Theil mit selbem verdampft. Die bräunliche an verdünntes Jodwasser erinnernde Farbe der Flüssigkeit nach der Stärkeentfärbung trägt zur Unterstützung des Gesagten bei. Erkaltet der Kleister, so findet das Umgekehrte statt und es muss nach und nach wieder eine Blaufärbung der Stärketheilchen eintreten.

*) *Compt. rend. LI, p. 1031* u. dies. Journ. LXXXII, p. 382.

Die bis jetzt unerwiesen angenommene Bildung von Jodwasser beim Erhitzen des Jodstärkekleisters fällt somit hinweg, und die Unmöglichkeit, die Farbenwandlungen endlos zu wiederholen, erklärt sich einfach durch die allmähliche Verdampfung des Jodes. Diese Erklärungsweise ist auch sicherlich wahrscheinlicher als jene von E. Baudrimont*), nach welcher das der Stärke mechanisch anhaftende Jod beim Erhitzen als eine stagnirende Dampfschicht über der Flüssigkeit schweben, beim Erkalten vom Wasser absorbirt und endlich von der Stärke aufgenommen werden soll.

Es mag hier übrigens noch eine Bemerkung über die Form und Grössenverhältnisse der Kartoffelstärke Platz finden. Meistens giebt man für chemisch-technische Untersuchungen als Merkmal der Kartoffelstärke ihre bedeutende Grösse und den durch selbe bedingten Durchmesser an. Diese Kennzeichen sind aber mehrfach unrichtig. Die Grösse der Kartoffelstärke hängt nämlich nicht nur von der Culturart der Kartoffelpflanze und deren Varietät ab (gegenwärtig unterscheidet der Landwirth über 110 Arten), sondern selbst in ein und derselben Knolle ist die Grösse und Form der Stärke wesentlich verschieden. Mehr als ein halbes Hundert mit einem ausgezeichneten Schraubenmikrometer von Plössl ausgeführte Messungen von Stärkekörnern einer sogenannten kleinen weissen Kipfelkartoffel ergaben mir die Form der kleinsten darin vorkommenden Stärkekörnchen als vollkommen rund mit einem Durchmesser von 0,0066 Mm., während die grösseren Körner entweder regelmässig oval waren oder Formen zeigten, die sich auf die ovale als Grundform zurückführen liessen. Die grösste Länge dieser ovalen Körner betrug 0,08746 Mm., deren grösste Breite 0,0640 Mm., bis zu 0,0066 Mm. herab fanden sich aber alle Zwischenabstufungen vor. Bezeichnet man die Längenaxe als grosse Axe und setzt man selbe gleich der Einheit, die darauf senkrechte Linie an der Stelle der grössten Breite des Kornes als kleine Axe, so kommen, vom runden Korn angefangen, dessen Axenver-

*) *Compt. rend. LI, p. 825.*

hältniss also 1 : 1 ist, bis zum Verhältniss 1 : 0,5148 alle möglichen Beziehungen vor, im Durchschnitt stellt sich jedoch das Axenverhältniss der ovalen Körner wie 1 : 0,7775 heraus. Man kann also gewiss nicht von Einem Durchmesser der Kartoffelstärke und noch viel weniger von einem bestimmten Durchmesser derselben sprechen.

B. Weizenstärke.

Diese Stärke zeigt, in gleichen Beziehungen wie die Kartoffelstärke untersucht, ähnliches Verhalten. Somit ist im trocknen Zustande keine Spur der bekanntlich auch unter Wasser nur schwierig sichtbaren Schichtenbildung wahrnehmbar. Die Hüllen der Weizenstärke sind übrigens glatter und durchsichtiger als jene der Kartoffelstärke. Die im nassen Zustande viel matteren und verwascheneren Polarisationserscheinungen gegenüber jenen an der Kartoffelstärke, werden nach dem Trocknen noch viel undeutlicher. Bezüglich der Kartoffelstärke wird unter sonst gleichen Umständen diese Stärke vom Jod viel mehr ins Rothviolette gefärbt, und das Wegwaschen des adhärirenden Jods gelingt viel leichter sowie mit weniger Wasser. In grösseren Mengen im Wasser vertheilt und dann absetzen gelassen, setzt sich die Weizenstärke dichter zusammen und ist schwerer aufzurühren als die Kartoffelstärke.

C. Arrow-root-Stärke.

Arrow-root-Stärke von *Marantha arundinacea* zeigt nahezu das gleiche Verhalten gegen die in Rede stehenden Agentien wie Kartoffelstärke. Nur tritt der bekannte Geruch der käuflichen Kartoffelstärke beim Erhitzen mit Wasser nicht auf und der Kleister erscheint als eine syrupartige Flüssigkeit, die nach 24 Stunden zu einer Gallerte erstarrt. Die Jodreaction unterscheidet sich in der Farbennüance von jener der Kartoffel- und Weizenstärke, da die Farbe unter sonst gleichen Umständen am reinsten blau erscheint.

Da die Mehrzahl der bisher bekannten Stärkearten mit der einen oder anderen der im Vorhergehenden bezüglich des Verhaltens gegen Wasser, Alkohol und Jodlösungen erwähnten Stärken grosse Aehnlichkeit zeigt, so scheint selbe auch gegen diese Agentien gleiches oder wenigstens sehr ähnliches Verhalten darzubieten. Die bei verschiedenen Stärkearten unter gleichen Umständen so ungleiche Nüancirung durch Jodlösungen insbesondere Jodwasser scheint ein gutes Mittel abzugeben, in Form und Grösse sehr ähnliche Stärkearten sicher unterscheiden zu können, über welche Untersuchungsweise ich mir vorbehalte bei anderer Gelegenheit ausführlicher zu berichten.

II. Ueber das hygroskopische Verhalten mehrerer Stärkearten.

Von

Wilhelm Nossian.

Das Bestreben, aus feuchter Luft namhafte Mengen Wasser anzuziehen, ist eine eben so längst als numerisch unvollkommen bekannte Eigenschaft der Stärke. Meines Wissens liegen in dieser Beziehung nur für die Kartoffelstärke genauere Untersuchungen vor*), während es sehr wahrscheinlich bleibt, dass verschiedene Stärkearten sich auch in hygroskopischer Beziehung ungleich verhalten. Für den technischen Chemiker erscheinen aber gerade die hygroskopischen Eigenschaften der Stärkearten von grossem Belange, da damit gewisse Uebervortheilungen beim Ein- und Verkauf der Stärke, deren Aufbewahrungsweisen, ferner die Conservirung von stärkehaltigen Nahrungsmitteln etc. im innigen Zusammenhange stehen. Ich habe daher im Laufe des Sommers 1858 im Laboratorium der chemischen Technologie am kais. königl. polytechnischen Institute zu Wien eine Versuchsreihe zur Erforschung des hy-

---

*) Dumas: Handbuch der angewandten Chemie. Deutsche Ausgabe, 6. Bd., p. 77—79.

groskopischen Verhaltens der gebräuchlichsten Stärkearten begonnen. Leider musste diese Arbeit wegen meines Uebertrittes ins industrielle Leben unterbrochen werden. Wenn ich es aber im Folgenden dennoch wage, die erhaltenen verhältnissmässig wenigen Resultate mitzutheilen, so mag eben die angedeutete Wichtigkeit von derlei Untersuchungen zur Entschuldigung dienen. Die angewendeten Stärkearten waren unverfälscht und lufttrocken bereits längere Zeit aufbewahrt. Die mit jeder Stärkeart durchgeführten Versuche zerfallen in drei Theile, insofern zuerst der Feuchtigkeitsgehalt der gegebenen lufttocknen Stärke bestimmt wurde, man darauf das Verhalten der bei 100°.C. getrockneten Stärke an Luft von mittlerem Feuchtigkeitsgehalt untersuchte und endlich die Stärke in einem Exsiccator über Wasser stehen blieb, um deren hygroskopische Eigenschaft an mit Feuchtigkeit vollkommen gesättigter Luft zu erforschen. Die genauere Bestimmung des Feuchtigkeitszustandes der Luft mittelst des Psychrometers bei dem zweiten Theil der Versuche schien mir für die Praxis von einigem Belang, und es ist der Feuchtigkeitsgehalt der Atmosphäre daher in den Zusammenstellungen sowohl in Spannkräften des Wasserdunstes als auf relative Feuchtigkeit bezogen ausgedrückt. Da übrigens die Menge der benutzten Stärkearten nie unter 2 Grm. betrug, die Wägungen immer zwischen 2 dicht schliessenden Uhrgläsern geschahen, und die gebrauchte Wage noch für 0,1 Milligrm. einen sicheren Ausschlag gab, so glaube ich den Versuchen eine gewisse Verlässlichkeit zuschreiben zu dürfen.

I. Kartoffelstärke.

Die den Versuchen unterworfene Stärke gab bei 100° C. im Luftbade getrocknet 16,852 p.C. Wasser ab.

Das hygroskopische Verhalten der getrockneten und dann in eine dünne Schicht ausgebreiteten Stärke zeigt die nachstehende Zusammenstellung:

Versuchszeit.		Feuchtigkeitsgehalt der Luft.			Wasseraufnahme v. 100 Gew.-Th. Stärke.		
Im Ganzen.	Seit der letzten Wägung.	Spannkraft d. Wasserdunstes.	Relative Feuchtigkeit.	Temperatur der Luft.	im Ganzen.	seit der letzten Wägung.	Wassergehalt der Stärke in Procenten.
Stund.	Stunden.	Millimeter.		Grade Cels.			
Versuche an freier Luft.							
72	72	10,64	69,0	18,0	9,600	+9,600	8,769
144	72	11,53	72,0	18,7	11,626	+2,026	10,459
156	12	10,88	64,8	19,5	11,573	—0,053	10,379
348	192	10,38	72,3	17,0	11,520	—0,053	10,330
Fernere Versuche zeigen keine weitere Wasseraufnahme.							
Versuche an mit Feuchtigkeit gesättigter Luft.							
12	11	14,42—17,39	100,0	17—20	13,493	+13,493	11,888
28	16	„	„	„	17,126	+3,633	14,818
53	25	„	„	„	20,000	+2,874	16,778
101	48	„	„	„	23,626	+3,626	19,103
173	72	„	„	„	25,760	+2,134	20,483
107	24	„	„	„	26,453	+0,693	20,919
Es zeigt sich keine weitere Wasseraufnahme.							

Nach den bereits erwähnten Angaben von Dumas soll Kartoffelstärke bei 16—20° C. im luftleeren Raume getrocknet 9,92 p.C. Wasser enthalten, in trocknen Magazinen bei 20° und 60 p.C. relativer Feuchtigkeit aufbewahrt 18 p.C. Wasser und endlich bei 20° einige Tage in mit Feuchtigkeit gesättigter Luft gelassen 35,5 p.C. Wasser aufgenommen haben. Diesen Wassergehalten entsprächen aber der Reihe nach die Formeln:

$$C_{12}H_{10}O_{10}, 2HO, \quad C_{12}H_{10}O_{10}, 4HO \text{ und } C_{12}H_{10}O_{10}, 10HO.$$

Mit diesen Resultaten stehen aber die vorhergehenden im Widerspruche. An der Luft bei 17—19,5° C. und einem relativen Feuchtigkeitsgehalte von 72,3 p.C. liegen gelassene Kartoffelstärke enthält nämlich nach 348 Stunden, also 14,5 Tagen, doch nur 10,33 p.C. Wasser, entspricht somit der Formel $C_{12}H_{10}O_{10}, 2HO$, welche für die im luftleeren Raume getrocknete Stärke ableitet. Ebenso entspricht 197 Stunden oder etwas über 8 Tage bei 17—20° an

Feuchtigkeit vollkommen gesättigter Luft liegen gelassener Kartoffelstärke nur nahezu die Formel $C_{12}H_{10}O_{10}$, 4HO oder genauer $C_{12}H_{10}O_{10}$, 5HO, welche letztere 21,74 p.C. Wasser erfordert.

II. Weizen-Stärke.

Die untersuchte Stärke verlor beim Trocknen im Luftbade 13,112 p.C. Wasser.

Hygroskopisches Verhalten.

Versuchszeit.		Feuchtigkeitsgehalt der Luft.			Wasseraufnahme v. 100 Gew.-Th. Stärke		
Im Ganzen.	Seit der letzten Wägung.	Spannkraft d. Wasserdunstes.	Relative Feuchtigkeit.	Temperatur der Luft.	im Ganzen.	seit der letzten Wägung.	Wassergehalt der Stärke in Procenten.
Stund.	Stunden.	Millimeter.		Grade Cels.			
Versuche an freier Luft.							
72	72	10,64	69,0	18,0	6,820	+6,820	6,384
144	72	11,53	72,0	18,7	7,424	+0,604	6,911
156	12	10,88	64,8	19,5	7,350	—0,074	6,846
348	192	10,38	72,3	17,0	7,456	+0,106	6,937
Es zeigt sich keine weitere Gewichtszunahme.							
Versuche an mit Feuchtigkeit gesättigter Luft.							
12	12	14,42—17,09	100,0	17—20	14,496	+14,496	12,661
28	16	„	„	„	16,364	+1,868	14,063
53	25	„	„	„	18,516	+2,152	15,624
101	48	„	„	„	21,178	+2,662	17,477
173	72	„	„	„	22,820	+1,642	18,580
215	42	„	„	„	23,329	+0,509	18,916
Die Wasseraufnahme ist beendet.							

Die Wasseraufnahme der Weizenstärke an der Atmosphäre, welche zwischen 17 und 19,5° C., sowie 72,3 relative Feuchtigkeit hat, entspräche also nahezu der Formel $C_{12}H_{10}O_{10}$, HO oder genauer $3(C_{12}H_{10}O_{10})$, 4HO, welche 6,90 p.C. Wasser fordert. Nach dem Liegen an bei 17—20° mit Feuchtigkeit gesättigter Luft durch 215 Stunden, nach

fast 9 Tagen, folgt aber die Formel $C_{12}H_{10}O_{10}, 4HO$, welcher 18,18 p.C. Wasser entsprechen.

III. *Roggen-Stärke.*

Der ursprüngliche Wassergehalt dieser Stärke ergab sich nach dem Trocknen bei 100° zu 12,911 p.C.

Hygroskopisches Verhalten.

Versuchszeit. Im Ganzen.	Versuchszeit. Seit der letzten Wägung.	Feuchtigkeitsgehalt der Luft. Spannkraft d. Wasserdunstes.	Feuchtigkeitsgehalt der Luft. Relative Feuchtigkeit.	Temperatur der Luft.	Wasseraufnahme v. 100 Gew.-Th. Stärke im Ganzen.	Wasseraufnahme v. 100 Gew.-Th. Stärke seit der letzten Wägung.	Wassergehalt der Stärke in Procenten.
Stund.	Stunden.	Millimeter.		Grade Cels.			
		Versuche an freier Luft.					
72	72	10,64	69,0	18,0	9,611	+9,611	8,768
144	72	11,53	72,0	18,7	11,127	+1,516	10,013
156	12	10,88	64,8	19,5	11,090	—0,037	9,982
348	192	10,38	72,3	17,0	11,127	+0,037	10,013
		Die Gewichtszunahme ist beendet.					
		Versuche an mit Feuchtigkeit gesättigter Luft.					
12	12	14,42—17,39	100,0	17—20	12,737	+12,737	11,298
28	16	„	„	„	15,563	+2,826	13,469
53	25	„	„	„	18,375	+2,808	15,522
101	48	„	„	„	20,833	+2,462	17,240
173	72	„	„	„	22,585	+1,752	18,424
230	57	„	„	„	24,005	+1,420	19,358
		Es zeigt sich keine weitere Wasseranziehung.					

Nach 348 Stunden also 14,5 Tagen ist an freier Luft das Maximum des Wassergehaltes bei 17—19,5° und dem relativen Feuchtigkeitsgehalte von 72,3 p.C. erreicht, und es entspricht selbem fast genau die Formel $C_{12}H_{10}O_{10}, 2HO$.

230 Stunden oder 9,5 Tage an mit Feuchtigkeit gesättigter Luft zwischen 17—20° liegen gelassen, kömmt der Stärke nach dem gefundenen Wassergehalt zunächst die Formel $2(C_{12}H_{10}O_{10}), 9HO$ zu, welche 20 p.C. Wasser for-

wofür jedoch näherungsweise immerhin noch
...$_{10}O_{10}$,4HO gesetzt werden kann.

IV. *Mais-Stärke.*

Die gegebene Stärke verlor beim Trocknen 13,318 p.C...
...asser.

Hygroskopisches Verhalten.

Versuchszeit. Im Ganzen. Stund.	Versuchszeit. Seit der letzten Wägung. Stund.	Feuchtigkeitsgehalt der Luft. Spannkraft d. Wasserdunstes. Millimeter.	Feuchtigkeitsgehalt der Luft. Relative Feuchtigkeit.	Temperatur der Luft. Grade Cels.	Wasseraufnahme v. 100 Gew.-Th. Stärke im Ganzen.	Wasseraufnahme v. 100 Gew.-Th. Stärke seit der letzten Wägung.
		Versuche an freier Luft.				
15	15	15,92	67,2	24,5	8,037	+8,0...
78	63	13,31	67,7	22,7	10,186	+2,1...
102	24	13,54	73,0	22,0	10,806	+0,6...
126	24	16,86	70,7	24,1	11,363	+0,...
174	48	16,20	73,0	24,5	11,774	+0...
		Schluss der Wasseraufnahme.				
		Versuche mit an Feuchtigkeit gesättigte...				
15	15	19,66—22,85	100,0	22—24,5	14,717	+...
78	63	"	"	"	19,222	...
111	33	"	"	"	20,399	
135	24	"	"	"	22,344	
198	63	"	"	"	24,136	

Die Wasseraufnahme erscheint b...

Auch diese Stärke zieht nach 174 Stu... mehr als 7 Tagen bei einer Temperatur ... 24,5° C. an der Luft unter einem relati... gehalt von 67,2—73 p.C. so viel Wa... die Formel $C_{12}H_{10}O_{10}$, 2HO ... nur 10,000 p.C. W... Feuchtig...

ausgesetzt bedingt hingegen die Wasseraufnahme zunächst die Formel $C_{12}H_{10}O_{10}$, 4HO.

V. Buchweizen-Stärke.

Der Wasserverlust beim Trocknen im Luftbade beträgt 13,947 p.C.

Hygroskopisches Verhalten.

Versuchszeit. Im Ganzen.	Versuchszeit. Seit der letzten Wägung.	Feuchtigkeitsgehalt der Luft. Spannkraft d. Wasserdunstes.	Feuchtigkeitsgehalt der Luft. Relative Feuchtigkeit.	Temperatur der Luft.	Wasseraufnahme v. 100 Gew. Th. Stärke. im Ganzen.	Wasseraufnahme v. 100 Gew. Th. Stärke. seit der letzten Wägung.	Wassergehalt der Stärke in Procenten.
Stund.	Stund.	Millimeter.		Grade Cels.			
15	15	15,92	67,2	24,5	8,128	+8,128	7,517
78	63	13,31	67,7	22,7	10,591	+2,463	9,576
102	24	13,54	73,0	21,0	11,256	+0,665	10,117
126	24	15,86	70,7	24,0	11,773	+0,517	10,533
174	48	16,20	73,0	24,5	12,167	+0,394	10,847

Die Wasseraufnahme ist beendet.

Verhalten an mit Feuchtigkeit gesättigter Luft.

15	15	19,66—22,85	100,0	22—24,5	5,812	+5,812	5,493
78	63	„	„	„	19,704	+13,892	16,460
111	33	„	„	„	22,559	+2,855	18,406
135	24	„	„	„	23,152	+0,593	18,799
198	63	„	„	„	25,024	+1,872	20,015

Die Stärke erleidet keine weitere Gewichtszunahme.

Die Buchweizenstärke nimmt also unter denselben Umständen wie die Maisstärke, an der Luft liegen gelassen, so viel Wasser auf, dass für selbe gleichfalls die Formel $C_{12}H_{10}O_{10}$, 2HO gilt, während ihr nach dem Aufbewahren an mit Feuchtigkeit gesättigter Luft fast genau die Formel $C_{12}H_{10}O_{10}$, 4HO entspricht.

VI. Eichel-Stärke.

Beim Trocknen im Luftbade giebt die zu den Versuchen gebrauchte Stärke 16,383 p.C. Wasser ab.

Hygroskopisches Verhalten.

Versuchszeit. Im Ganzen. Stund.	Versuchszeit. Seit der letzten Wägung. Stund.	Feuchtigkeitsgehalt der Luft. Spannkraft d. Wasserdunstes. Millimeter.	Feuchtigkeitsgehalt der Luft. Relative Feuchtigkeit.	Temperatur der Luft. Grade Cels.	Wasseraufnahme v. 100 Gew.-Th. Stärke im Ganzen.	Wasseraufnahme v. 100 Gew.-Th. Stärke seit der letzten Wägung.	Wassergehalt der Stärke in Procenten.
			Versuche an freier Luft.				
15	15	15,92	67,2	24,5	8,805	+8,805	8,092
87	72	13,61	65,0	23,0	11,723	+2,918	10,493
126	39	15,86	70,7	24,0	13,320	+1,597	11,754
174	48	16,20	73,0	24,5	13,588	+0,268	11,962
			Das Gewicht der Stärke bleibt constant.				
			Versuche an mit Wasserdampf gesättigter Luft.				
15	15	19,66—22,85	100,0	22—24,5	19,647	+19,647	16,436
78	63	„	„	„	23,170	+3,523	18,843
111	33	„	„	„	25,316	+2,146	20,202
135	24	„	„	„	27,435	+2,119	21,527
198	63	„	„	„	29,830	+2,397	22,977
			Es zeigt sich keine weitere Wasseraufnahme.				

Diese Stärke unterscheidet sich von den vorhergehenden Stärkearten insofern auffallend, als sie 174 Stunden oder nahezu 7 Tage dem Einflusse feuchter Luft dargeboten einen Wassergehalt besitzt, welcher vielmehr zur Formel $2(C_{12}H_{10}O_{10}), 5HO$ als zu $C_{12}H_{10}O_{10}, 2HO$ führt. Der ersteren Formel entsprechen nämlich genau 12,195 p.C. Wasser. Aber auch an mit Feuchtigkeit gesättigter Luft nimmt diese Stärke verhältnissmässig viel Wasser auf, so dass ihr im feuchtesten Zustande eher die Formel $C_{12}H_{10}O_{10}, 5HO$, welche 21,739 p.C. Wasser fordert, als die Formel $C_{12}H_{10}O_{10}, 4HO$ Genüge leistet.

VII. Reis-Stärke.

Die zur Verfügung gestandene Reisstärke gab bei 100° im Luftbade getrocknet 13,346 p.C. Wasser ab.

Hygroskopisches Verhalten.

Versuchszeit.		Feuchtigkeitsgehalt der Luft.			Wasseraufnahme v. 100 Gew.-Th. Stärke		
Im Ganzen.	Seit der letzten Wägung.	Spannkraft d. Wasserdunstes.	Relative Feuchtigkeit.	Temperatur der Luft.	im Ganzen.	seit der letzten Wägung.	Wassergehalt der Stärke in Procenten.
Stund.	Stund.	Millimeter.		Grade Cels.			
		Versuche an freier Luft.					
15	15	15,92	67,2	24,5	8,231	+8,231	7,605
78	63	13,31	67,7	22,7	10,568	+2,337	9,557
102	24	13,54	73,0	21,0	11,370	+0,802	10,209
126	24	15,86	70,7	24,0	11,736	+8,366	10,503
174	48	16,20	73,0	25,5	12,215	+0,479	10,885
		Die Stärke nimmt kein Wasser mehr auf.					
		Versuche an mit Feuchtigkeit gesättigter Luft.					
15	15	19,66—22,85	100,0	22—24,5	14,710	+14,710	12,823
78	63	„	„	„	16,782	+2,072	14,370
111	33	„	„	„	21,508	+4,726	17,700
135	24	„	„	„	23,207	+1,699	18,831
198	63	„	„	„	24,743	+1,536	19,835
		Die Stärke ist mit Feuchtigkeit gesättigt.					

Die Wasseraufnahme der Reisstärke ist somit wieder der Art, dass für die mit Feuchtigkeit gesättigten Massen beziehungsweise die Formeln

$$C_{12}H_{10}O_{10}, 2HO \text{ und } C_{12}H_{10}O_{10}, 4HO$$

stimmen.

Schlussfolgerungen.

1) Die verschiedenen Stärkearten zeigen ungleiches Bestreben, aus der Atmosphäre Wasser anzuziehen. Ordnet man nämlich die untersuchten Stärken nach diesem Verhalten, bezogen auf die relativen Feuchtigkeitsgehalte der

Atmosphäre von 73 und 100 p.C. und ihr Feuchtigkeitsmaximum, so resultiren die Wassergehalte bei:

		73 p.C. Feuchtigkeit.	100 p.C. Feuchtigkeit.
der Weizenstärke	zu	6,94 p.C.	18,92 p.C.
„ Roggenstärke	„	10,01 „	19,36 „
„ Kartoffelstärke	„	10,33 „	20,92 „
„ Maisstärke	„	10,53 „	19,55 „
„ Buchweizenstärke	„	10,85 „	20,02 „
„ Reisstärke	„	10,89 „	10,84 „
„ Eichelstärke	„	11,96 „	22,98 „

Somit ist unter den geprüften Stärkearten die Weizenstärke die am wenigsten und die Eichelstärke die am meisten hygroskopische Stärke.

2) Die Wasseraufnahme der Stärkearten an der feuchten Atmosphäre scheint mit der Bildung von Hydraten in einigem Zusammenhange zu stehen. Diese Hydrate wären $C_{12}H_{10}O_{10}, 2HO$ und $C_{12}H_{10}O_{10}, 4HO$, je nachdem die Stärke an mit Feuchtigkeit nicht gesättigter oder damit gesättigter Luft längere Zeit in Berührung blieb. Da de ersteren Formel 10,00 p.C. Wasser, der letzteren hingege 18,18 p.C. entsprechen, so geben die am Schlusse d beiden Versuchsreihen beobachteten Wasserüberschüs oder -Mängel wohl das klarste Bild von dem hygrosko schen Verhalten der besprochenen Stärkearten.

3) Nach etwa 120 Stunden oder 5 Tagen haben meisten Stärken ihr Wassermaximum aufgenommen, weitere Berührung mit der feuchten Luft ist ohne we lichen Belang.

4) Bis jetzt schrieb man, nach den Angaben vo mas, den Stärkearten im Allgemeinen die Eigensch feuchter Luft Feuchtigkeit anzuziehen im viel zu Grade zu.

Nachschrift. Zur Vermeidung jedes Missve nisses muss bemerkt werden, dass zwar sämmtlic liegende Versuche bereits im Jahre 1858 vom W. Nossian ausgeführt wurden, die Berechnu Zusammenstellung der erhaltenen Resultate jed Unterzeichneten herrühre. Dr. J. J.

III. Ueber die Kleisterbildung bei verschiedenen Stärkearten.

Von

Eduard Lippmann.

Die Temperatur, bei welcher die Kleisterbildung der Stärkearten erfolgt, wird gegenwärtig ziemlich allgemein zu 72° C. angenommen, obschon selbe bisher nur für einen speciellen Fall, nämlich die Weizenstärke etwas genauer bekannt ist, welche eben bei 72° C. verkleistern soll. Aus dem verschiedenen physikalischen Verhalten der Stärkearten liess sich jedoch vermuthen, dass auch hinsichtlich der Temperatur der Kleisterbildung wesentliche Unterschiede stattfinden müssen. Ich habe daher mit den bekanntesten Stärkearten zu bestimmen versucht:

1) die Temperatur, bei welcher ein Aufquellen der einzelnen Körnchen beginnt;

2) die Temperatur, bei welcher die Verkleisterung beginnt, das heisst einzelne Körnchen nicht nur geplatzt, sondern auch in eine formlose Masse übergegangen sind;

3) jenen Wärmegrad, bei welchem die grösste Mehrzahl der Stärkekörnchen innerhalb einigen Minuten in Kleister übergeht, den Punkt der völligen Verkleisterung.

Um diese Beobachtungen durchführen zu können, wurde eine kleine Menge der zu untersuchenden Stärke im Becherglase mit Wasser angerührt, ein empfindliches Thermometer in die Flüssigkeit gesenkt und hierauf im Wasserbade äusserst langsam erwärmt, indem die lauwarme Flüssigkeit hinsichtlich ihres Aussehens so oft unter einem Mikroskop bei 120maliger Vergrösserung untersucht wurde, als die Temperatur zur vollendeten Verkleisterung um je 1 bis 2,5° C. stieg. Die Resultate dieser ziemlich mühsamen Untersuchungen enthält die folgende Zusammenstellung und zwar nach dem Verkleisterungsbeginn geordnet:

	Deutliches Aufquellen.	Beginn der Verkleisterung.	Verkleisterung.
Roggenstärke	45,0° C.	50,0° C.	55,0° C.
Maisstärke	50,0	55,0	62,5
Rosskastanienstärke (*Aesculus hippocastanum*	52,5	56,25	58,75
Gerstenstärke	37,5	57,5	62,5
Kastanienstärke (*Castanea vesca*)	52,5	58,75	62,5
Kartoffelstärke	46,25	58,75	62,5
Reisstärke	53,75	58,75	61,25
Arrow-root (*Arum maculatum*)	50,0	58,75	62,5
Hermodattelnstärke	—	61,25	65,0
Tapioka (*Jatropha utilissima*, Pohl)	—	62,5	68,75
Zehrwurzelstärke (*Arum esculentum*)	45,0	63,75	68,75
Weizenstärke	50,0	65,0	67,5
Arrow-root (*Marantha arundinacea*)	66,25	66,25	70,0
Sago (*Sagus Rumphii*)	—	66,25	70,0
Buchweizenstärke	55,0	68,75	71,25
Eichelstärke	57,5	77,5	87,5

Die Volumszunahme ist unverhältnissmässig gering vor der Verkleisterung der Maranthastärke. Beim echten Sago sind die Körnchen bereits im aufgequollenen Zustande und das Gleiche gilt von der Tapioka.

Eine untersuchte Probe von echt ostindischem Sago aus kleinen schon abgerundeten Körnchen bestehend zeigte sich schon als völlig verkleistert. Ein brauner ebenfalls als echt bezeichneter Sago war zwar grösstentheils verkleistert, die Verkleisterung war bei 62,5° C. beendet. Aehnliches galt von einem schönen runden und echten Sage (roth), der erst bei 70° C. völlig verflüssigte. Weisser künstlicher Sago, dem Aussehen nach eine kleisterartige Masse und aus Kartoffelstärke bestehend, wurde hingegen schon bei 62,5° C. formlos.

Es braucht wohl kaum einer besonderen Erörterung, von welchem Einfluss dieses in der Wärme verschiedene Verhalten der mit Wasser angerührten Stärke für chemisch-technische Operationen sein müsse. Mancher Praktiker hat ja diesen Einfluss längst, wenn auch nicht bestimmt

genug, aus seinen Arbeiten selbst mit pecuniären Verlusten kennen gelernt. Hier mag nur beispielsweise der Einfluss auf die Würzebereitung bei der Biererzeugung, das Maischen beim Branntweinbrennen, die Teigbereitung in der Brodbäckerei und selbst die Stärkeerzeugung insofern erwähnt sein, als verschiedene Stärkearten namentlich in den neuen Trockenapparaten bei ebenfalls verschiedenen Temperaturen getrocknet werden müssen, wenn sich hierbei nicht bereits eine physikalische Veränderung zeigen soll.

IV.

Versuche, die Unterchlorsäure auf jodometrischem Wege zu analysiren.

Von

Dr. Hermann Ludwig Cohn in Breslau.

Auf den Vorschlag des Herrn Hofr. Bunsen machte ich eine Reihe von Versuchen, die Unterchlorsäure mit Hülfe der Jodtitrirung zu analysiren. Ich habe dieselben ausführlich in meiner Inaugural-Dissertation (*De acido hypochlorico. Vratisl.* Oct. 1860) beschrieben, aus welcher das Folgende ein gedrängter Auszug ist.

Das Princip der Analyse der Unterchlorsäure mit Hülfe der Jodtitrirung ist folgendes: Man scheidet mit einer gemessenen Menge der wässrigen Lösung der Unterchlorsäure aus einer KJ-Lösung Jod ab und bestimmt dieses durch Titrirung mit schwefliger Säure. In einer anderen ebenfalls gemessenen Menge der Lösung des Gases bestimmt man nach Zerstörung desselben mit schwefliger Säure das Chlor als AgCl. Die durch die Titrirung gefundene Menge Jod ist äquivalent dem Gehalte der angewendeten Gaslösung an Unterchlorsäure; bezeichnet man sie mit i, das Aequivalentgewicht des Jod, Chlor, Sauerstoff mit J, Cl, O, die in der Unterchlorsäure enthaltene

Menge Sauerstoff mit y, die in ihr enthaltene Menge Cl mit x, und setzt man $i = i_1 + i_2$, so verhält sich:

$$i_1 : J = x : Cl.$$

$$i_2 : J = y : O.$$

$$i = \frac{Jx}{Cl} + \frac{Jy}{O}.$$

$$\frac{Jy}{O} = i - \frac{Jx}{Cl}.$$

$$y = \frac{iO}{J} - \frac{Ox}{Cl}.$$

Aus den für x und y gefundenen Werthen kann d leicht die procentische Zusammensetzung und die che sche Formel des Gases berechnet werden.

Die Lösung der Unterchlorsäure verschaffte ich bei den ersten Versuchen einfach dadurch, dass ich Gas in Wasser von gewöhnlicher Temperatur leitete.

Trotzdem ich das Gas genau nach dem von Mill angegebenem Verfahren unter Befolgung der von empfohlenen Cautelen darstellte, traten doch stets Ex sionen ein, die den Apparat zerschmetterten. Nach vi Versuchen fand ich folgenden Weg für die Darstellung gefahrlosesten. Ich blase ein Stück einer Verbrennu röhre zu einem kleinen Ballon auf, ziehe ein anderes S derselben zu einer dünnen Gasleitungsröhre aus schleife beide Theile recht sorgfältig auf einander ab, dass sie, wenn ein Kautschuk über sie gezogen wird, an einander schliessen. In den Ballon bringe ich 40 (SO_3HO und setze denselben in eine Frostmischung, die Säure kalt zu halten. Dann trage ich 10 Grm. rei trocknes, pulverisirtes KO, ClO_5 allmählich in die Schw säure ein, indem ich nach jedem Zusatze mit einem G stabe umrühre, verbinde den Ballon darauf durch Kautschuk mit dem anderen Theile des Apparates, erwärme ganz langsam im Wasserbade durch eine kleine Flamme. Da das Gas nur mit Glas und nicht

---

[1]) *Mémoire sur les combinaisons oxygénées du chlore, par M. Mil Ann. de Chim. et de Phys. III. Série. VII. 298 sqq.* — Dies. Jo XXIX, 401.

Kork in Berührung kommt, so wird es nicht zersetzt, besonders wenn man die Versuche *bei Nacht* vornimmt; denn selbst das diffuse Tageslicht influirt wesentlich auf die Explosibilität des Gases. Wenn ich auf die angegebene Weise verfuhr und das Gas in Wasser leitete, konnte ich es in 4 Stadien sammeln und selbst die letzten Spuren der Unterchlorsäure bei einer Temperatur von 100^0 austreiben, ohne dass eine Explosion eintrat.

Die erhaltene Lösung des Gases wurde wie angegeben analysirt. Dabei bediente ich mich einer Jodlösung, deren Titer (α) durch sechs volumetrische Analysen mittelst reinen und trocknen sauren jodsauren Kalis und durch zwei volumetrische Analysen mittelst reinen zu diesem Zwecke wiederholt sublimirten und über SO_3, HO mehrere Tage getrockneten Jods bestimmt worden war. Das Mittel aus den so gewonnenen Resultaten

$$\alpha = 0{,}005045 \text{ Grm.}$$

wurde bei allen meinen Analysen in Rechnung gezogen.

Es wäre natürlich am einfachsten gewesen, die Analyse so auszuführen, dass man einen Stöpselcylinder mit der Lösung des Gases füllt, das so gemessene Quantum titrirt, denselben Cylinder alsdann zum zweiten Mal füllt und in dieser Menge das Chlor bestimmt. Allein das konnte nicht geschehen, weil die Verdunstung des Gases aus dem Wasser sich so gross zeigte, dass bei der Chlorbestimmung viel weniger Chlor als der zuerst gefundenen Menge Gas entspricht, gefunden wurde. Um jede Verdunstung des Gases aus der Lösung zu verhindern, verwandelte ich die Flasche, in welcher das Wasser mit der Unterchlorsäure imprägnirt worden, bei Beginn der Analyse in eine Spritzflasche, deren Ausflussröhre heberförmig gebogen und so lang war, dass sie bis auf den Boden der angewendeten Stöpselcylinder reichte. Wenn nun auch während des Ausspritzens der Lösung aus der Flasche etwas abdunstete, so schadete diess nicht, weil ja, wie bei einer Spritzflasche, immer nur der unterste Theil der Flüssigkeit, aus dem kein Gas diffundiren konnte, da er von den darüber befindlichen Theilen der Flüssigkeit bedeckt war, ausgespritzt wurde. Da es auch umständlich

war, die Lösung erst in Cylinder, deren Inhalt bek war, und von dort aus noch einmal in Bechergläser denen erst das Gas durch SO_2- und durch KJ-Lösung setzt werden sollte, zu spritzen, so brachte ich in einen Stöpselcylinder etwas concentrirte KJ-Lösung; ir anderen etwas concentrirtere SO_2-Lösung, wog beide, spı in beide schnell nach einander die Lösung des Gase: dass sie schon beim Einspritzen zersetzt wurde, und dann die Cylinder wieder. Dadurch erfuhr ich die M der zur Analyse verwendeten Lösung.

Zum Beweis, dass hierdurch die Verdunstung t tigt sei, füllte ich auf die angegebene Weise zwei C der, die etwas Jodkalium enthielten, mit der Gaslö und titrirte beide. Wäre während des Ueberfüllens Diffusion eingetreten, so hätte ich im zweiten Cyl für i einen geringeren Werth als im ersten finden mi Ich erhielt jedoch im ersten Cylinder i = α. 180,4;
im zweiten i = α. 180,2.

Rechnet man diess aus, so zeigt sich bei 100 Gaslösung erst in der fünften Decimalstelle eine Ve denheit im Gehalt an Sauerstoff, d. h. 0,04 p.C., der Formel 0,01; mithin eine völlig zu vernachläss Differenz.

Zwei Analysen des direct in Wasser geleitete gaben nun folgende Resultate:

I. Analyse.

1.	Stadium:	n=2;	t_1=33;	t=49,4,
2.	„	n=4;	t_1=48,5;	t=49,2,
3.	„	n=6;	t_1=15,3;	t=49,
4.	„	n=3;	t_1=47,9;	t=48,8

wo n die zur völligen Zerstörung des aus dem durch die Unterchlorsäure ausgeschiedenen Jods Anzahl Cylinder SO_2, wo t_1 die Anzahl der bi tritt der Bläuung zugesetzten Bürettengrade (jodlösung, wo t die Anzahl Bürettengrade de lösung bezeichnet, welche nöthig sind, um ei SO_2 zu zerstören.

1. Stad.: AgCl = 0,1733.
2. „ AgCl = 0,0004.
3. „ AgCl = 0,6798.
4. „ AgCl = 0,1635.

In 100 Grm. Gaslösung also:

1. Stad.: 0,02042 Cl; 0,01632 O.
2. „ 0,04715 Cl; 0,03656 O.
3. „ 0,08010 Cl; 0,07050 O.
4. „ 0,03761 Cl; 0,02963 O.

Auf Procent und Formel berechnet:

1. Stad.: 55,57 p.C. Cl; 44,43 O. p.C. $ClO_{3,54}$.
2. „ 56,32 p.C. Cl; 43,68 p.C. O. $ClO_{3,43}$.
3. „ 55,18 p.C. Cl; 46,82 p.C. O. $ClO_{3,9}$.
4. „ 55,93 p.C. Cl; 44,07 p.C. O. $ClO_{3,49}$.

II. Analyse.

1. Stad.: n=3; t_1=5,4; t=49. AgCl=0,4042 Grm.
2. „ n=5; t_1=4,5; t=48,7. AgCl=0,7350 Grm.
3. „ n=1; t_1=26,5; t=48,6. AgCl=0,0991 Grm.
4. „ n=1; t_1=19,3; t=48,5. AgCl=0,0641 Grm.

Das ist in 100 Grm. Gaslösung:

1. Stad.: 0,04764 Cl; 0,03430 O.
2. „ 0,08666 Cl; 0,05652 O.
3. „ 0,01169 Cl; 0,00439 O.
4. „ 0,01545 Cl; 0,00580 O.

Auf Procent und Formel berechnet:

1. Stad.: 58,15 p.C. Cl; 41,85 p.C. O. $ClO_{3,19}$.
2. „ 60,52 p.C. Cl; 39,48 p.C. O. $ClO_{2,89}$.
3. „ 72,73 p.C. Cl; 27,27 p.C. O. $ClO_{1,66}$.
4. „ 72,71 p.C. Cl; 27,29 p.C. O. $ClO_{1,66}$.

Wie man sich aus diesen Analysen überzeugt, müssen zu den verschiedenen Zeiten der Entwickelung verschiedene Gemenge übergehen, zuletzt jedenfalls viel freies Chlor, wie diess auch frühere Beobachter, namentlich Graf Stadion*) und Millon gefunden haben.

*) Von den Verbindungen der Chlorine mit dem Sauerstoff, von Fridrich Graf Stadion. — Ann. d. Phys. von Gilbert. LII, 197.

Da es also unmöglich, das aus SO_3,HO und KO,ClO_5 entwickelte Gas durch Leiten in Wasser rein zu erhalten, *condensirte* ich dasselbe.

Die durch eine Frostmischung condensirte Unterchlorsäure ist nach Millon einer der furchtbarsten Körper, da sie mit der Vehemenz des Chlorstickstoffs explodirt, namentlich wenn man mehr als einige Tropfen zusammenkommen lässt. Um letzterem Uebelstande vorzubeugen, wollte ich die Gasleitungsröhre durch eine mit einer Kältemischung gefüllte Büchse führen, so dass jeder eben condensirte Tropfen in ein untergestelltes Gefäss mit kaltem Wasser fiel, in dem er sich auflöst. Allein jeder Tropfen, der ausserhalb der Kältemischung mit der Luft in Berührung kam, vergaste sich, statt in das Wasser herabzufallen, sofort und nur die Bildung eines kleinen, weissen federartig-krystallinischen Ueberzugs, der vielleicht das Hydrat des Gases mit dem aus der Luft genommenen hygroskopischen Wasser war, den ich aber wegen der allzugeringen Menge nicht untersuchen konnte, zumal er gleich nach Entfernung der Kältemischung verschwand, liess sich am äusseren Ende der Gasleitungsröhre bemerken.

Ich modificirte daher den Versuch in der Art, dass das condensirte Gas beim Eingiessen in Wasser fast gar nicht die Kältemischung verliess. Zu diesem Zwecke leitete ich das Gas in ein trocknes Reagensglas, welches oben in einer Blechbüchse durch eine Tülle, über die ein Kautschuk gezogen war, befestigt wurde. Unten ist die Blechbüchse mit einer durch einen Kautschukpfropfen fest verschliessbaren grossen Oeffnung versehen, durch welche Kochsalz und Eis hineingebracht wird. Büchse und Reagensglas sind so fest mit einander verbunden, dass man beide zusammen umkehren kann, ohne dass etwas von der Frostmischung heraustropft. Damit man nicht Gefahr läuft, während des Ausgiessens des condensirten Gases in ein Glas mit Wasser von einer eintretenden Explosion beschädigt zu werden, ist der eben beschriebene Apparat an eine 4 Fuss lange Holzstange befestigt, durch welche man in den Stand gesetzt wird, in einer so weiten Ent-

fernung das Reagensglas mit der Kältemischung umzukehren und seinen Inhalt in Wasser zu bringen. Der Vortheil dabei ist der, dass die Tropfen auf ihrem ganzen Wege bis in das Wasser kalt gehalten werden, und dass man daher nur sehr wenig durch Verdunstung verliert. Da die Gasleitungsröhre nicht bis auf den Boden des Reagensglases reicht, so kann das freie Cl und der freie O oben entweichen, und nur das condensirte Gas sammelt sich an.

Das Gas selbst wurde wie früher entwickelt und nach Verlauf einer halben Stunde stets die condensirten Tropfen in Wasser gegossen. Ihre Farbe erschien mir bei Gaslicht (ich nahm den Versuch bei Nacht vor) rothbraun, etwa wie Brom, aber durchaus nicht gelb, wie Faraday*) angiebt. Im Wasser sanken sie sofort unter; schüttelte man sie damit, so entstand eine lebhafte Gasentwickelung, die den Stöpsel aus der Flasche schleuderte; in wenigen Augenblicken war das Wasser intensiv orangegelb gefärbt und die Tropfen waren verschwunden. Mitunter explodirten die Tropfen während des Untersinkens im Wasser, wobei dann die Hälfte des in der Flasche enthaltenen Wassers herausgeschleudert wurde; diess war besonders dann der Fall, wenn ich mehrere Tropfen schnell nach einander in Wasser goss. Es ist auch hier wieder zu empfehlen, bei Nacht die Darstellung vorzunehmen wegen der Mischung von 20 Grm. KO, ClO_5 mit 80 Grm. SO_3, HO, die bei Tageslicht sich nicht ohne die furchtbarsten Explosionen anfertigen liess. Eine solche Menge ist aber nöthig, um von mehreren Stadien der Gasentwickelung concentrirte Lösungen zu erhalten, da sehr viel freies Chlor und freier Sauerstoff mit entwickelt werden. Vor der Explosion der flüssigen Unterchlorsäure ist man jedoch durch Abhaltung des Tageslichtes nicht geschützt. Ich habe die Erfahrung gemacht, dass wenige Tropfen bei Nacht mit dem furchtbarsten Knalle explodirten, dabei das Reagensglas zerschmetterten, durch die Frostmischung hindurch

---

*) *Bullet. de la soc. philom. Avr. 1823.* — Berzel. Jahresber. IV, 56. 1825. — Gilbert, Ann. LXXV, 335.

[redacted]

die Blechbüchse aufrissen und kleine Splitter davon die entferntesten Enden des Zimmers sendeten. Da wurde das Gasleitungsrohr und der Entwickelungskoll in feinen Staub verwandelt und die warme Schwefelsä mit dem KO, ClO_5 bis an die Decke und an die Thür Laboratoriums geschleudert; ich selbst wurde an Gesi und Händen stark verletzt.

Vor Beginn der Analyse musste natürlich dafür sorgt werden, dass die zu untersuchende wässrige Lös des condensirten Gases in allen ihren Schichten gl concentrirt sei. Damit aber beim Durcheinanderschüt der Flüssigkeit nichts abdunsten könne, wurde die Flas bis oben an mit Wasser gefüllt, nachdem einige kl Glasstäbe hineingeworfen, zugestöpselt und nun geh bewegt, wobei die Glasstäbe hin- und hergeschleu wurden, und also die Flüssigkeit überall gleiche Men Gas erhielt.

Folgende Resultate erhielt ich aus den Analysen condensirten Gases.

I. Analyse.

$n=3$; $t_1=29,5$; $t=47,5$; $AgCl=0,2807$.

Also in 100 Grm.:

0,03309 Cl und 0,02850 O, oder

53,73 p.C. Cl und 46,27 p.C. O.

Das entspricht der Formel $ClO_{3,81}$.

II. Analyse.

$n=2$; $t_1=23,3$; $t=47,5$; $AgCl=0,1804$.

Also in 100 Grm.:

0,02126 Cl und 0,01802 O, oder

54,13 p.C. Cl und 45,87 p.C. O.

Das entspricht der Formel $ClO_{3,75}$.

III. Analyse.

1. Stad.: $n=2$; $t_1=31,9$; $t=49,7$. $AgCl=0,1060$.

2. „ $n=2$; $t_1=9,5$; $t=47,5$. $AgCl=0,1032$.

In 100 Grm. also:

1. Stad.: 0,08193 Cl; 0,07084 O.
2. „ 0,02487 Cl; 0,02159 O.

Also in Procenten:

1. Stad.: 53,65 p.C. Cl; 46,35 p.C. O.
2. „ 53,53 p.C. Cl; 46,47 p.C. O.

Das entspricht der Formel:

1. Stad.: $ClO_{3,83}$.
2. „ $ClO_{3,84}$.

IV. Analyse.

1. Stad.: n = 3; t_1 = 34,7; t = 38,4. AgCl = 0,0018.
2. „ n = 4; t_1 = 26,8; t = 48,9. AgCl = 0,2832.
3. „ n = 3; t_1 = 11,1; t = 48,9. AgCl = 0,2294.

In 100 Grm.:

1. Stad.: 0,03701 Cl; 0,03094 O.
2. „ 0,08543 Cl; 0,07330 O.
3. „ 0,08224 Cl; 0,07162 O.

Also in Procenten:

1. Stad.: 54,46 p.C. Cl; 45,54 p.C. O.
2. „ 53,81 p.C. Cl; 46,19 p.C. O.
3. „ 53,48 p.C. Cl; 46,52 p.C. O.

Das entspricht der Formel:

1. Stad.: $ClO_{3,7}$.
2. „ $ClO_{3,8}$.
3. „ $ClO_{3,85}$.

Das Mittel aus den gefundenen Formeln ist $ClO_{3,79}$. Diess kommt der Formel $ClO_{3,8} = Cl_5O_{19}$ sehr nahe, welche der von Millon*) entdeckten Verbindung J_5O_{19} analog wäre. Danach wäre unser Gas aus zwei Theilen Chlorsäure und drei Theilen chloriger Säure zusammengesetzt; denn $Cl_5O_{19} = 2ClO_5 + 3ClO_3$.

Die von Calvert und Davies**) angegebene Methode der Darstellung und Analyse der Unterchlorsäure

*) *Ann. de Chim. et de Phys. III. série. XII, 353.*

**) *Chem. Soc. Quaterly Journ. XI, 193.* — Ann. d. Chem. u. Pharm. CX, 344.

bot mir ein Mittel, das von mir gefundene Resultat zu prüfen.

Zu diesem Zwecke wiederholte ich erst die Versuche der beiden genannten Chemiker, indem ich 9 Aeq. krystallisirte Oxalsäure mit 1 Aeq. KO,ClO_5 mischte, im Wasserbade erhitzte und das sich entwickelnde Gas in Wasser leitete. Durch die Lösung des Gases wurde ein Strom SO_2 getrieben, bis sie sich entfärbte, die überschüssige SO_2 schnell ausgekocht und in dem einen Theile die entstandene HCl, in dem anderen die gebildete SO_3 bestimmt. Drei Analysen gaben die Formel: $ClO_{3,98}$, $ClO_{4,06}$ und $ClO_{4,05}$.

Nachdem ich mich so überzeugt, dass das aus Oxalsäure und KO,ClO_5 entwickelte Gas wirklich die Formel ClO_4 besitzt, untersuchte ich seine Zusammensetzung durch Titrirung auf die oben beschriebene Weise, und zwar sammelte ich das Gas in 4 Stadien und machte von jedem Stadium zwei Analysen, eine mit der Jodtitrirung, eine nach der Calvert'schen Methode. Ich erhielt:

	Mit Titrirung.	Mit Calvert's Methode.
im 1. Stad.:	$ClO_{3,21}$.	$ClO_{4,06}$.
„ 2. „	$ClO_{3,82}$.	$ClO_{4,06}$.
„ 3. „	$ClO_{3,31}$.	$ClO_{3,93}$.
„ 4. „	$ClO_{3,43}$.	$ClO_{4,04}$.

Da also bei den Versuchen mit der Titrirung irgend eine Fehlerquelle übersehen worden sein musste, so machte ich noch Analysen des aus SO_3, HO und KO,ClO_5 entwickelten, condensirten Gases mit Hülfe der Calvert'schen Methode. So erhielt ich für das Gas die Formel $ClO_{4,05}$. Bei der Titrirung fand ich jedoch dafür nur $ClO_{3,[illegible]}$.

Ich wiederholte den Versuch, jedoch so, dass ich das in zwei Stadien entwickelte, condensirte Gas analysirte.

I. Analyse.

	1. Stad.	2. Stad.
Mit Titrirung:	$ClO_{3,35}$.	$ClO_{3,10}$.
Nach Calvert's Methode:	$ClO_{3,99}$.	$ClO_{4,[illegible]}$.

II. Analyse.

	1. Stad.	2. Stad.
Mit Titrirung:	$ClO_{3,48}$.	$ClO_{3,15}$.
Nach Calvert's Methode:	$ClO_{4,02}$.	$ClO_{4,08}$.

Hieraus ging nun deutlich hervor, dass das Gas, in allen Stadien der Entwickelung condensirt, die Zusammensetzung ClO_4 hat, und dass die Jodtitrirung sich für die Analyse dieser Verbindung nicht eigne. Es kam natürlich alles darauf an, die Ursache für letzteren Umstand zu finden. Die Jodtitrirung als solche konnte nicht die wesentlichen Differenzen, die sich in den mitgetheilten Analysen finden, verursachen; es sind so viele Bestimmungen mit derselben zur allgemeinen Zufriedenheit gemacht worden, dass die Schärfe der Reaction keinen Zweifel zulässt.

Nach vielen Versuchen stellte sich endlich heraus, dass eine Spur des Gases im Wasser sich sogar *im Dunkeln* in Chlorsäure und chlorige Säure zersetzt, ein Umstand, den kein früherer Beobachter mitgetheilt. Man kann sich davon sehr leicht überzeugen, wenn man die Lösung der Unterchlorsäure im Dunklen kocht, bis alles Gas daraus entfernt und die Flüssigkeit völlig klar geworden, und wenn man alsdann einen Tropfen Barytwasser zusetzt, so dass die Flüssigkeit gerade alkalisch reagirt. Dampft man nun bis zur Trockne ein und setzt man zu dem Rückstande einen Tropfen Schwefelsäure, so entwickelt sich der Geruch nach Unterchlorsäure; es muss also ClO_5 in der Flüssigkeit gewesen sein, welche sich mit dem Baryt zu BaO, ClO_5 verbunden und mit SO_3, HO benetzt wieder ClO_4 entwickelt hat. Auch unter der Lupe konnte ich keinen Unterschied zwischen dem mehrmals auf einem Uhrglase umkrystallisirten Rückstande und dem krystallisirten BaO, ClO_5 finden. Es ist natürlich, dass, wenn auch nur äusserst wenig Gas sich in ClO_5 und ClO_3 im Wasser zersetzt, alsdann bei der Titrirung ein Mangel an O gefundenen werden muss; denn die ClO_5 scheidet keine ihr äquivalente Menge Jod aus; es kommt also nur die ClO_3 in Betracht. Bei der Chlorbestimmung jedoch schadet die Zersetzung nicht, da alles Cl hier in HCl verwandelt wird,

welche als AgCl sehr leicht zu bestimmen ist. Dahe musste ich bei allen Versuchen, das Gas durch Titrirung z analysiren, zu wenig O finden. Ebensowenig als zur Analys der ClO_4 eignet sich daher die Jodtitrirung zur Analys des Gases, welches HCl aus KO,ClO_5 entwickelt, und fü welches Millon die Formel Cl_3O_{13}, d. h. $2ClO_5 + ClO_3$, ge funden hat. Denn auch dieses Gas zersetzt sich, wie ic mich überzeugt habe, zum Theil im Wasser in ClO_5 un ClO_3. — Wie wir gesehen haben, ist auch die Titrirun in diesem Falle mit vielen Umständen verknüpft; ma muss die Cylinder erst mit KJ- resp. SO_2-Lösung, dann nac Einfüllung der Gaslösung wieder wägen, so dass die An nehmlichkeit, welche sonst die Titrirungen gewähren, da man des Wägens überhoben ist und in kurzer Zeit d Analyse ausführen kann, hier nicht vorhanden ist.

Bei der von Calvert angegebenen Methode jedoc arbeitet man mit zwei gemessenen Mengen des berei durch SO_2 zerstörten Gases, bedarf keiner mühsam no mirten Titerflüssigkeit, hat nicht mit der Verdunstung z kämpfen, da erst die völlig in SO_3 und HCl verwandel Gaslösung gemessen wird, und hat im Ganzen nur zw Niederschläge zu wägen. Es ist daher diese Metho auch für die Untersuchung anderer Chlorverbindunge ebenso zu empfehlen, wie die leichte und gefahrlose Da stellungsweise, welche Calvert und Davies für d Unterchlorsäure entdeckten. Die Entwickelung des Gase geht sehr ruhig und ohne die geringste Detonation vo Statten, nur dauert es längere Zeit, bis man Wasser dam gesättigt hat, da sehr viel freie CO_2 mit übergeht.

Ich kann diesen Auszug nicht schliessen, ohne Hen Hofrath Bunsen, in dessen Laboratorium ich die Unte suchungen angestellt habe, für die grosse Liberalität, m welcher mich derselbe im ganzen Verlauf meiner Arbe durch seinen Rath unterstützte, hierdurch öffentlich meine innigsten Dank auszusprechen.

V.

Ueber einige Jodverbindungen.

Von

Dr. Hermann Kaemmerer.

Erster Theil.

Ueber die Nitrojodsäure.

Als Millon die Einwirkung der Salpetersäure auf das Jod genauer studirte, machte er die Entdeckung, dass, wenn man fein zertheiltes Jod mit Salpetersäure von weniger als 2 Aeq. Wassergehalt zusammenreibe, es sich zu einem gelben Körper oxydiren lasse, welcher jedoch nicht in einem zur Analyse tauglichen Zustande erhalten werden konnte, da seine Selbstzersetzbarkeit alle dahin abzielende Versuche jenes geschickten Chemikers vereitelte.

Nach der Beschreibung seiner Darstellungsweise sagt er von diesem gelben Körper*): „er sei eine Verbindung von Salpetersäure, Jod und Sauerstoff, in welcher das Verhältniss der zwei letzten Elemente ein anderes ist, als das in der Jodsäure", ohne diese Behauptung zu begründen oder auch nur noch mehr zu präcisiren.

Weiter führt er von dieser Verbindung nur noch an, „dass sie sich mit ausserordentlicher Leichtigkeit zersetze; so zerfalle sie, mit Wasser in Berührung gebracht, in Salpetersäure, Jodsäure und Jod; dieselbe Zersetzung bewirke die Wärme. Wenn die Zersetzung einige Stunden währe, so sei die Verbindung vollständig in Jodsäure übergegangen".

Berzelius**) nennt diesen gelben Körper einfach „Salpetersaures Jodoxyd", unter Jodoxyd die Verbindung JO_4, Millon's Unterjodsäure verstehend.

*) *Ann. de Chim. et de Phys. 3. Série. XII, 333.*
**) Jahresbericht, Bd. XXV, p. 74.

Darstellung der Verbindung.

Zur Darstellung dieser Verbindung bediente ich mich des käuflichen französischen Jod in absolut trocknem und möglichst fein pulverisirtem Zustande, und einer Salpetersäure, welche ich durch Destillation gew. rauchender Salpetersäure mit concentrirter Schwefelsäure gewonnen hatte, und beobachtete dabei die von Millon angegebenen Cautelen auf das Genaueste.

Bemerkenswerth ist bei der Darstellung die Volumvergrösserung, welche das Jod erleidet, und die nicht minder auffallende Volumabnahme der Salpetersäure, besonders wichtig aber, dass die Salpetersäure, welche, nachdem sie völlig wirkungslos geworden war, eine hellgelbe Farbe besass, nur noch *weisse* Dämpfe von Salpetersäure, aber keine rothen von niederen Stickstoffoxydationsstufen herrührenden mehr ausstiess, während man bei der Oxydation des Jods mittelst Salpetersäure in der Wärme immer *rothe* rauchende Salpetersäure als Destillat erhält.

Die gelbliche Färbung der völlig wirkungslos gewordenen Salpetersäure rührte von der kleinen Menge Jod her, welche sie während des Zusammenreibens mit diesem aufgelöst hatte.

Auf eine neue, die Darstellung des Salpetersäuremonohydrates ersparende Art erhält man dieselbe Verbindung, wenn man Jod mit einem Gemische aus gleichen Theilen gewöhnlicher rauchender Salpetersäure und concentrirter Schwefelsäure zusammen reibt und dabei ganz so wie bei Anwendung von Salpetersäuremonohydrat verfährt.

Diese Art der Darstellung liess mir die theoretischen Ansichten, welche sich Millon und Berzelius über die Natur dieser Verbindungen gemacht hatten, sehr zweifelhaft erscheinen, denn es war nicht einleuchtend, wie sich inmitten eines Mediums überschüssiger Schwefelsäure das salpetersaure Salz einer Verbindung bilden solle, welche

gerade zur Schwefelsäure einen hohen Grad von Verwandtschaft äussert*).

Mit rother rauchender Salpetersäure, welche ich durch länger fortgesetztes Einleiten von Stickoxydgas in Salpetersäuremonohydrat dargestellt hatte, lässt sich, selbst wenn man sie mit ihrem mehrfachen Volum concentrirter Schwefelsäure mischt, das Jod nicht in die gelbe Verbindung überführen, ein Resultat, welches ganz mit den Bemerkungen übereinstimmt, die ich über die Oxydation des Jods mittelst rauchender Salpetersäure gemacht habe**).

Als ich die Substanz, ganz in der Weise wie es schon von **Millon** geschehen und beschrieben worden ist, auf einem Ziegelsteine unter einer Glocke über Kalk zu trocknen versuchte, und nach ihrer vollständigen Zersetzung die Glocke langsam aufhob, färbte sich die in derselben abgesperrt gewesene Luft rothbraun, ein Beweis, dass bei der vorausgegangenen Zersetzung *Stickoxydgas* frei ward. Diese Beobachtung, welche **Millon** in seiner Abhandlung nirgends erwähnt, verdient, wie ich in der Folge zeigen werde, die grösste Aufmerksamkeit.

Da sich die Substanz auf diese Weise nicht unzersetzt trocknen liess, versuchte ich es, durch einen absolut trocknen Luftstrom die anhängende Salpetersäure davon zu entfernen. Allein ich erhielt als Resultat dieses Versuches nur ein Gemenge von JO_5 und JO_4; Jod war dabei keines ausgeschieden, oder es waren die kleinen Mengen desselben dampfförmig von dem Luftstrome mit fortgerissen worden.

Auch mit Hülfe eines absolut trocknen Kohlensäurestromes konnte ich meinen Zweck nicht erreichen; die Substanz zerfiel inmitten desselben in JO_4 und NO_2. Der ersteren waren Spuren von JO_5 beigemengt, welche durch die fortgesetzte Einwirkung der Salpetersäure auf die Verbindung entstanden sein mussten.

Nachdem auch dieser Versuch, die gelbe Verbindung

*) Vergleiche in der citirten Abhandlung **Millon**'s die Angaben über die Verbindungen der $\dddot{S}$ mit $\ddddot{J}$ und die Darstellung von $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{J}$ aus denselben.

**) Dies. Journ. LXXIX, 94

von der anhängenden Salpetersäure zu befreien, ohne günstiges Resultat geblieben war, gab ich diese Absicht überhaupt auf, und wandte mich dem Studium ihrer Reactionen, von welchen ich unten die wichtigsten mittheilen will, zu, um vielleicht aus diesen Aufklärung über Zusammensetzung und Natur des räthselhaften Körpers zu erhalten.

Die Zersetzungen, welche die Verbindung erleidet.

Verdünnte wässrige, alkalische und Säure-Lösungen zersetzen die Verbindung ebenso wie Wasser; Salzsäure löst sie unter Entwickelung von Chlorgas zu Chlorjod.

Mit absolutem Alkohol, Aether und Essigäther kann man die Substanz nicht zusammenbringen, da sie auf diese Körper so heftig oxydirend einwirkt, dass sie, wenn man selbst verhältnissmässig nur geringe Mengen der Verbindung damit in Berührung bringt, oft unter Feuererscheinung und Entwickelung dichter Wolken von Joddämpfen verbrennen.

Lässt man die Verbindung für sich an der Luft stehen, so zersetzt sie sich, wenn die Temperatur eine mittlere ist, sehr bald und zwar zuletzt in J, $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{J}$ und $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N}$; war die Temperatur hingegen eine sehr niedrige und dabei trocken, so fand ich die Substanz oft nach 20 Stunden noch unverändert.

Am interessantesten ist ihr Verhalten zu concentrirter Schwefelsäure; diese löst nämlich die Verbindung langsam aber vollständig und ohne sie zu zersetzen auf. Aus einer solchen Lösung fällt die Substanz zuweilen wieder von selbst aus, besonders leicht aber dann, wenn man die Gefässwände mit einem Glasstabe stark reibt, oder wenn man rauchende Salpetersäure zugiesst.

Erhitzt man die schwefelsaure Lösung bis zum Sieden, so entweicht eine bedeutende Menge Stickoxydgas, selbst dann, wenn die Substanz, um die ihr anhängende $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N}$ zu entfernen, vor ihrer Lösung wiederholt mit concentrirter Schwefelsäure war gewaschen worden. Hat man die Lösung so lange im Sieden erhalten, bis kein Stick-

oxydgas mehr entweicht, so fällt nach ihrem Erkalten auf Zusatz von $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N}$ die gelbe Verbindung nicht mehr aus, wie auch durch Reiben mit dem Glasstabe an den Gefässwänden nun keine Ausscheidung mehr hervorgerufen werden kann, ein Beweis, dass die Verbindung zersetzt worden ist.

Die Zusammensetzung der Verbindung, wie sie aus ihrer Darstellung und ihren Zersetzungen hervorgeht.

Ich habe schon bei Mittheilung einer neuen Darstellungsweise der Verbindung darauf aufmerksam gemacht, wie wenig wahrscheinlich darnach die von Millon und von Berzelius angenommene Zusammensetzung derselben sei. Zur Unmöglichkeit ward diese vollends, als ich gefunden hatte, dass die Verbindung von anhängender Salpetersäure durch oft wiederholtes Auswaschen mit concentrirter Schwefelsäure befreit, in concentrirter Schwefelsäure gelöst und durch Kochen mit derselben zersetzt werden könne, ohne dass bei dieser Zersetzung *Salpetersäure* frei würde. Das Entweichen von Stickoxydgas bei derselben machte es mir, im Zusammenhalte mit der Aehnlichkeit der Eigenschaften des gelben Körpers mit denen anderer Stickoxydverbindungen, besonders solcher, in welchen das Stickoxyd den Sauerstoff vertritt, vielmehr wahrscheinlich, er möchte eine Verbindung von JO_4 mit NO_2 oder eine *Nitrojodsäure* sein, eine Jodsäure, worin ein Atom Sauerstoff durch ein Atom Stickoxyd vertreten sei.

Wirklich ist die Zersetzung unserer Verbindung durch $\dddot{S}$ derjenigen analog, welche die Nitroschwefelsäure von Pelouze $S^{O_2}_{NO_2}$ durch Säuren erleidet*). Diese entsteht nämlich aus $\ddot{S}$ und $\dddot{N}$ durch directe Vereinigung, und zerfällt mit Säuren zusammengebracht in $\dot{N}$ und $\dddot{S}$, indem sich die $\ddot{S}$ im Entstehungsmomente auf Kosten eines Atomes Sauerstoff des $\ddot{N}$ zu $\dddot{S}$ oxydirt. Man sieht, dass diese

*) Ueber diese siehe *Ann. de Chim. et de Phys. T. LX, 151 ff.*

Zersetzung eine der gelben Jodverbindung sehr ähnliche ist, wenn man sich an der Stelle der $\ddot{S}$, welche in hohem Grade das Bestreben sich zu $\dddot{S}$ zu oxydiren eigen hat, die Verbindung JO_4 denkt, zu welcher auch die zersetzende $\dddot{S}$ ein grosses Vereinigungsbestreben besitzt.

Wie den Salzen der Nitroschwefelsäure die Selbstzersetzbarkeit und das augenblickliche Zerfallen ihrer Bestandtheile bei der Berührung mit Wasser eigen ist, so auch der gelben Jodverbindung; wie jene nur in stark alkalischen Lösungen unzersetzt erhalten werden können, so kann die Nitrojodsäure nur in concentrirter Schwefelsäure gelöst, vor rascher Selbstzersetzung geschützt werden. Auch ist des gleichen Verhaltens bei höheren und niederen Temperaturen als Moment ihrer Analogie zu gedenken.

Sieht man die gelbe Verbindung wirklich als eine Nitrojodsäure an, wofür ausser den eben angeführten Gründen die Art ihrer Darstellung und alle bei derselben beobachteten Erscheinungen sprechen, so lassen sich ihre Eigenschaften eben so leicht erklären wie ihre Zersetzungen begreifen und durch einfache Formeln ausdrücken.

Die Thatsache, dass die Salpetersäure durch ihre Einwirkung auf das Jod frei von den durch dessen Oxydation entstehenden niederen Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs wird, scheint mir Beweis genug, dass diese in irgend einer Form in die Verbindung eingegangen sein müssen, wenn es mir auch nicht geglückt wäre, $\ddot{N}$ direct aus derselben abzuscheiden.

Bei der Berührung mit Wasser oxydirt sich zunächst das $\ddot{N}$ zu $\overset{\therefore}{N}$, wodurch Jod frei wird:

$$JO_4(NO_2) = J + NO_5 + O.$$

Das freiwerdende Sauerstoffatom aber oxydirt ein zweites Atom $\overset{....}{J}$ zu $\overset{\therefore\cdot}{J}$ nach der Formel:

$$JO_4(NO_2) + O = JO_5 + NO_2.$$

Die folgende Formel drückt das Endresultat dieser Zersetzung aus:

$$5JO_4(NO_2) = 4J + JO_5 + 5NO_5.$$

Wollte man nun die gelbe Verbindung als salpetersaures Salz, wie Berzelius, betrachtend, diese Zersetzung erklären, so wäre es unmöglich, sich von der gleichzeitigen Entstehung von J und $\dddot{J}$ Rechenschaft zu geben.

Die Selbstzersetzung der Verbindung unter der Glocke lässt nur bei Annahme der Formel $JO_4(NO_2)$ eine genügende Erklärung zu. Es entwickelt sich, wie aus jenem Versuche hervorgeht, durch Selbstzersetzung $\ddot{N}$, welches, nachdem es den Sauerstoffvorrath der in der Glocke abgesperrten Luft aufgezehrt hat, sich auf Kosten der $\ddddot{J}$ oxydirt und dadurch Jod in Freiheit setzt, in dieser Weise eine fast vollständige Zersetzung bedingend, welche erklärt, warum die Ausbeute an $\ddddot{J}$ bei dieser Art ihrer Darstellung so unverhältnissmässig gering ist. Der Jodsäuregehalt des auf dem Ziegelsteine bleibenden Rückstandes findet in der fortgesetzten Einwirkung der noch anhängenden und der durch die Oxydation des $\ddot{N}$ wieder erzeugten $\dddot{N}$ seine Erklärung.

Endlich erinnere ich noch an das Zerfallen der Verbindung im Kohlensäurestrome in $\ddddot{J}$ und $\ddot{N}$, eine Thatsache, deren Kenntniss allein schon zu der Annahme der Formel $JO_4(NO_2)$ zwingen würde.

Ich glaubte, nachdem ich auf diese Weise zur Kenntniss ihrer Zusammensetzung gelangt war, das Studium dieser Verbindung beschliessen zu dürfen, weil damit das theoretische Interesse, welches sie darbot, ziemlich erschöpft war.

Bei den bisher beschriebenen Versuchen hatte ich einige Male, wie angegeben, als Zersetzungsproduct der Nitrojodsäure die von Millon entdeckte und beschriebene Unterjodsäure JO_4, jedoch nur in so kleinen Mengen und auf so mühsame Art erhalten, dass ich versuchte, sie auf einfacherem Wege zu gewinnen, und in dieser Absicht zuerst die Einwirkung der $\ddot{S}$ auf $\dddot{J}$ studirte, wodurch ich zur Entdeckung zweier neuer Verbindungen eines *Schwefeljodsäureanhydrids* von der Formel $5JO_5 + SO_3$ und einer

Säure, so wird, wie schon Gay-Lussac in seiner
schen Arbeit über das Jod angegeben hat, die $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{J}$
Ausscheidung von Jod reducirt, welches ein Ueber
von schwefliger Säure in Jodwasserstoffsäure unter W
zersetzung überführt, während die schweflige Säure
dadurch zu $\dddot{S}$ oxydirt wird.

$$JO_5 + 5SO_2 = J + 5SO_3$$
$$J + SO_2 + HO = JH + SO_3.$$

Eine andere Reaction der $\ddot{S}$ auf $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{J}$ war bis jetz
bekannt geworden.

Leitet man in eine Lösung von $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{J}$ in verd
Schwefelsäure $\ddot{S}$, so tritt dieselbe Zersetzung wie
wässrigen Lösung der $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{J}$ ein; auch pulverisirte wass
$\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{J}$ wird bei gewöhnlicher Temperatur von trockner
mählich einfach zu Jod und $\dddot{S}$ zersetzt, während
sättigte Lösung von wasserfreier $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{J}$ in concentrirter S
felsäure weder bei gewöhnlicher Temperatur noch b
von trockner $\ddot{S}$ eine Zersetzung erleidet, eine Ersche
welche in der Annahme einer contactähnlichen Einw
der concentrirten Schwefelsäure auf die $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{J}$ ihre Erk
findet.

Erst nachdem die Einwirkung der $\ddot{S}$ eine viertel bis eine halbe Stunde gewährt hat, tritt eine Zersetzung ein und es wird eine geringe Menge Jod frei, welches aus der Abzugsröhre des schwefligsauren Gases mit diesem entweicht. Unmittelbar auf dieses erste Auftreten von freiem Jod nimmt *plötzlich* die $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{J}$ eine schöne hellgelbe Färbung durch ihre ganze Masse hindurch an, und ist nun in eine neue Verbindung von der Formel $5JO_5 + SO_3$ übergegangen, welche man rasch in vollkommen trockne, dicht schliessende Gläschen füllen muss, weil sie sich an der Luft mit grosser Schnelligkeit unter Ausscheidung von Jod zersetzt.

Lässt man die $\ddot{S}$ noch weiter einwirken, so tritt jetzt eine rasche Zersetzung ein; öfteres Umschütteln der $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{J}$ ist nothwendig, um die Gleichförmigkeit derselben durch die ganze Masse zu bewirken und den Process zu beschleunigen. Es wird jetzt viel Jod ausgeschieden, die Masse ballt sich zu Klümpchen zusammen und haftet den Gefässwänden an. Nimmt man sie nach dem Eintritte dieser Phänomene hinweg und bringt sie in einer Schale unter eine Glasglocke über Wasser, so kann man sie nach Verlauf eines Tages zur Entfernung des beigemengten Jods und des grössten Theils der $\dddot{S}$ mit Alkohol und mit Wasser auswaschen. Als Rückstand bleibt die neue Jodsauerstoffverbindung J_3O_{13}, noch von wenigen Procenten anhängender $\bar{S}$ verunreinigt, welche man, ohne eine grosse Einbusse an Substanz zu erleiden nicht entfernen kann.

Ehe ich zur Beschreibung der beiden neuen Verbindungen übergehe, erlaube ich mir noch die Versuche mitzutheilen, welche ich über die reducirende Einwirkung des $\ddot{N}$ auf $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{J}$ in ähnlicher Absicht wie die soeben mitgetheilten angestellt habe.

Das Verhalten des Stickoxydgases zur Jodsäure.

Bei gewöhnlicher Temperatur wird die $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{J}$ von $\ddot{N}$ nur in wässriger Lösung reducirt, dagegen ist dieses ohne Einwirkung auf die wasserfreie Säure und deren Lösung

concentrirter $\overline{\overline{S}}$. Bei 100° wird die letztere sehr langsam, die wasserfreie Säure aber gar nicht zersetzt.

Das Schwefel-Jodsäureanhydrid,
$5JO_5 + SO_3$.

Diese Verbindung, deren Darstellung bereits mitgetheilt worden ist, besitzt eine schöne hellgelbe Farbe, ist krystallinisch körnig und besonders durch die Eigenschaft, sich in Berührung mit Wasser unter Ausscheidung von Jod zu zersetzen, merkwürdig, denn diese lässt sich nur erklären, wenn man annimmt, die Verbindung zerfalle so rasch in ihre näheren Bestandtheile, dass auch Moleküle der Jodsäure, eines ohnehin leicht spaltbaren Körpers dadurch in die Bewegung der Atome mit hineingerissen werden. Dieselbe Zersetzung, welche die Verbindung, wie es scheint, mit den von Millon beschriebenen wasserhaltigen Verbindungen der $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{J}$ mit der $\overline{\overline{S}}$.

$$3\overline{\overline{S}},\dot{H} + \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{J},\dot{H} \text{ und}$$
$$3(\overline{\overline{S}},3\dot{H}) + \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{J},\dot{H}$$

gemein hat*), tritt ferner, wie ich schon bei der Beschreibung der Darstellung angegeben habe, sehr bald an der Luft durch Wasseraufnahme aus derselben, und sogleich bei der Berührung der wässrigen Lösungen oder Alkalien ein.

In absolutem Alkohol und in Aether zerfällt die Verbindung einfach in ihre näheren Bestandtheile, in $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{J}$ und $\overline{\overline{S}}$ und mit alkoholischer Kalilösung giebt sie jodsaures und schwefelsaures Kali. Concentrirte Schwefelsäure wirkt bei gewöhnlicher Temperatur nicht auf sie ein; Salzsäure löst sie unter Entwickelung von Chlor zu Chlorjod, wie die Jodsäure.

Ihre Zusammensetzung wurde durch zwei Analysen mit von verschiedenen Darstellungen herrührender Substanz ermittelt.

---

*) Nach Millon zersetzen sie sich in Berührung mit Was oder wasserhaltiger Luft augenblicklich, ohne dass er angiebt, sich dabei Jod ausscheide. S. die mehrfach citirte Arbeit von Mill

Den Schwefelsäuregehalt suchte ich zuerst durch Auflösen gewogener Mengen der Substanz in Salzsäure, Auskochen und Fällen der $\dddot{S}$ mittelst salpetersauren Baryts zu bestimmen, allein die auf solche Weise ausgeführten Versuche stimmten desshalb nicht überein, weil sich ein Theil des Chlorjods wieder zu Jodsäure umsetzt und jodsaurer Baryt mit dem schwefelsauren niederfällt, welcher sich dann selbst durch Auswaschen mit heisser Salzsäure nur unvollständig entfernen lässt.

Indessen ward ich des Chlorjods dadurch ledig, dass ich in die salzsaure Lösung Eisendraht brachte und gelinde erwärmte. Der Wasserstoff bindet dann im Entstehungsmomente alles Jod und Chlor zu Jod- und Chlorwasserstoffsäure.

0,9655 Substanz gaben 0,1289 $\dot{Ba}\dddot{S}$ oder 4,5803 p.C. $\dddot{S}$.

1,0340 Substanz gaben 0,1379 $\dot{Ba}\dddot{S}$ oder 4,5801 p.C. $\dddot{S}$.

Zur Jod- und Sauerstoffbestimmung ward eine andere Portion Substanz in ganz frisch bereiteter verdünnter wässriger schwefliger Säure gelöst, dabei jeder Ueberschuss sorgfältig vermieden, zur Entfernung eines solchen aber die Lösung bis zu einem kleinen Volumen sogleich über freiem Feuer eingedampft, in ein Tropfkölbchen gebracht und aus diesem gewogene Mengen auf ihren Jodgehalt mit einer Silberlösung von bekanntem Gehalte, welche sich in einem zweiten Tropfkölbchen befand, titrirt, das erhaltene Jodsilber aber der Controle wegen auch noch gewogen und aus dem silberfreien Filtrate die Schwefelsäure, welche dem Gehalte an (Jod + Sauerstoff + Schwefelsäure) äquivalent sein musste, bestimmt. Durch Abzug des schon bekannten procentischen Schwefelsäuregehaltes von der zuletzt gefundenen auf 100 Theile berechneten Schwefelsäuremenge ward die dem (Jod- + Sauerstoffgehalte) äquivalente Menge $\dddot{S}$ ermittelt. Aus dem bekannten procentischen Jodgehalte endlich konnte die demselben äquivalente Menge $\dddot{S}$ berechnet, von der dem Jod- + Sauerstoffgehalt entsprechenden subtrahirt und dadurch die

dem Sauerstoffgehalte allein äquivalente Menge $\dddot{\bar{S}}$ ermittelt werden.

I. 0,8375 Substanz gaben:

1,1167 JAg

3,4832 $\dot{B}a\dddot{\bar{S}}$.

II. 1,8789 Substanz gaben:

2,5137 JAg

7,6970 $\dot{B}a\dddot{\bar{S}}$.

Resultate.

Berechnet.	Gefunden.			
In Procenten.	In Procenten.		In Aequivalenten.	
	I.	II.	I.	II.
72,57	72,0848	72,32	J_5	J_5
22,86	23,0310	22,56	$O_{25,30}$	$O_{24,90}$
4,57	4,5803	4,5801	$\dddot{\bar{S}}_{1,00}$	$\dddot{\bar{S}}_{1,00}$
100,00	99,6961	99,4601		

Formel: $5JO_5 + SO_3$.

Die neue Jodsauerstoffverbindung, J_2O_{13}.

Die Darstellung dieser Verbindung aus ihrer Verbindung mit Schwefelsäure durch die zersetzende Einwirkung feuchter Luft ist bereits beschrieben worden. Die Zusammensetzung dieser ihrer Schwefelsäureverbindung konnte desshalb nicht ermittelt werden, weil diese sich nicht von dem beigemengten Jod befreien lässt, ohne zersetzt zu werden, denn in Berührung mit absolutem Alkohol oder Aether zerfällt sie sogleich, wie durch die Einwirkung feuchter Luft allmählich in $\dddot{\bar{S}}$ und die neue Verbindung J_2O_{13}.

Diese ist ein braungelbes Pulver, welches sich an der Luft nicht verändert, aber immer etwas Wasser aus derselben aufnimmt. Sie wird von verdünnter $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N}$ unter Ausscheidung von Jod gelöst, von rauchender zu $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{J}$ oxydirt. Wasser zersetzt sie bei gewöhnlicher Temperatur langsam,

bei 100° aber rasch unter Bildung von J und $\dddot{J}$; ebenso zerfällt sie, wenn sie für sich auf 100° erhitzt wird:

$$5J_2O_{13} = 13JO_5 + 2J.$$

Wässrige Lösungen der Alkalien zersetzen sie, indem sich jodsaures Alkali bildet und Jod frei wird, alkoholische wirken bei gewöhnlicher Temperatur nicht auf die Verbindung ein, wodurch sie sich wesentlich von den Jodsauerstoffverbindungen JO_4 und J_5O_{19}, mit welchen sie ausserdem die grösste Aehnlichkeit zeigt, unterscheidet, denn diese geben mit alkoholischer Kalilösung schön ziegelroth gefärbte, leicht zersetzbare Salze. Absoluter Alkohol, Aether, Essigäther und Schwefelkohlenstoff äussern weder bei gewöhnlicher Temperatur noch in der Siedhitze irgend eine Wirkung auf die Verbindung.

Zusammensetzung.

Die Zusammensetzung dieser Verbindung wurde mittelst der volumetrischen Methode von Bunsen auf folgende Weise ermittelt:

Die auf einem Uhrglase gewogene, vorher im Vacuo getrocknete Substanz wurde in ein Becherglas gespült, in der Spülflüssigkeit eine gehörige Menge Jodkalium aufgelöst und dann einige Tropfen Salzsäure zugegossen, um die Substanz unter Bildung von Chlor und Chlorjod zu lösen, welche im Entstehungsmomente dem Jod- + Sauerstoffgehalte äquivalente Mengen Jod aus dem Jodkalium in Freiheit setzten, welches wie gewöhnlich mittelst schwefliger Säurelösung titrirt wurde.

Zur Bestimmung des Jodgehaltes wurde eine gewogene Menge der Substanz in wässriger schwefliger Säure gelöst, das dadurch entstandene JH mittelst $\dot{A}g\dddot{N}$lösung gefällt und der Niederschlag zur Zerstörung etwa mit dem JAg niedergefallenen schwefligsauren Silberoxydes nach Zusatz von $\dddot{N}$ gekocht.

Aus diesen beiden Bestimmungen, welche nur einen sehr geringen Zeitaufwand erfordern und gestatten, mit sehr kleinen Mengen zu arbeiten, ebenso die besondere

[redacted]

Bestimmung der die Substanz verunreinigenden Schwefelsäure unnöthig machen, konnte mit Hülfe der folgenden Gleichungen die atomistische Zusammensetzung unmittelbar berechnet werden.

A bedeute das Gewicht der Substanz, auf welches beide Bestimmungen berechnet sind,

B das daraus erhaltene JAg,

i die durch Titrirung bestimmte, dem Jod- + Sauerstoffgehalte äquivalente Jodmenge,

x den gesuchten Jodgehalt,

y den gesuchten Sauerstoffgehalt,

so gelten folgende Proportionen:

1) $(J+Ag):J=B:x$. Daraus

I. $x=B\frac{J}{(J+Ag}$

2) $O:J=y:(i-x)$.

II. $y=\frac{O}{J}\left(i-B\frac{J}{(J+Ag)}\right)$.

Setzt man die Verhältnisszahlen

$$\frac{J}{J+Ag}=\beta,$$

$$\frac{O}{J}=\alpha,$$

so nehmen die Gleichungen I. und II. die folgende einfache Gestalt an:

I. $x=B\beta$.

II. $y=\alpha(i-B\beta)$.

Bedeutet ferner

A_1 die Menge Substanz, welche gerade 1 Aeq. Jod enthält,

y_1 die Menge Sauerstoff, welche in A_1-Substanz enthalten ist, und

s die Anzahl der Aeq. Sauerstoff, welche auf 1 Aeq. Jod in der Verbindung enthalten sind,

so findet man dieses Verhältniss der Aequivalente aus den nachstehenden Gleichungen:

3) $x:A=J:A_1$

III. $A_1=\frac{A(J+Ag)}{B}$

$$4)\ A:y = \frac{A(J+Ag)}{B} : y_1$$

$$IV.\ y_1 = \frac{y}{B}(J+Ag)$$

$$= O\left(\frac{iB}{\alpha} - 1\right)$$

$$V.\ \varepsilon = \frac{y_1}{O} = \frac{iB}{\alpha} - 1.$$

Der Titer der Jodlösung ward mittelst reinen Jods nach der bekannten Gleichung

$$\alpha = \frac{a}{nt - t_1}$$

ermittelt, in welcher

a die Gewichtsmenge des zum Versuche dienenden Jods,

n die Anzahl der zugesetzten Cylinder der $\ddot{S}$lösung.

t_1 die Zahl der Bürettengrade der Jodlösung, welche zur Zerstörung der überschüssig zugesetzten $\ddot{S}$ dienten,

t die Anzahl der Bürettengrade, welche 10 Cylinder der $\ddot{S}$-Lösung zur Zerstörung nöthig hatten,

bedeutet.

Zwei Versuche gaben folgende Zahlen:

	I.	II.
a =	0,3094	0,4071
n =	2	2
t_1 =	28	8,7
t =	43	42,5
α =	0,005334	0,005335

Mittelwerth von α = 0,005335.

Das Gewicht i einer titrirten Jodmenge findet man aus derselben Gleichung:

$$i = \alpha(nt - t_1).$$

Erste Bestimmung.

0,3572 Substanz gaben 0,49793 JAg.

Titrirung: A = 0,1028
n = 2
t_1 = 11,6
t = 44,5
i = 0,4129290

Formel: $J_2O_{12,08}$.

Zweite Bestimmung.

Titrirung: A = 0,2843
n = 5
t = 43,9
t_1 = 3,5
i = 1,152360
Formel: $J_2O_{12,02}$.

Dritte Bestimmung.

0,6812 Substanz gaben 0,9487 JAg.
Titrirung: A = 0,1419
n = 3
t_1 = 14,1
t = 42,5
i = 0,6050
Formel = $J_2O_{12,99}$.

Um mich von der Richtigkeit meiner Titrirung überzeugen, führte ich noch eine Sauerstoffbestim nach der Methode von Calvert und eine Schwefels bestimmung in derselben Weise aus, wie ich sie be Analyse der Verbindung $5\dot{J} + \dddot{S}$ beschrieben habe.

0,4677 Substanz gaben bei der Lösung in schwe Säure 1,7749 $\dot{B}a\dddot{S}$, welche Menge dem Gehalte an J Sauerstoff + Schwefelsäure äquivalent sein musste.

0,1193 Substanz gaben 0,0096 $\dot{B}a\dddot{S}$, welche äqui dem Schwefelsäuregehalte sind. Hieraus berechnet für 0,4677 Substanz 0,0376355 $\dot{B}a\dddot{S}$.

0,6812 Substanz gaben 0,9487 JAg. Diese M entspricht für 0,46777 Substanz 0,3235 $\dot{B}a\dddot{S}$.

Das Aequivalentenverhältniss von Jod und Saue findet sich hieraus =

0,3235 : 1,4514,

und dieses entspricht der Formel $J_2O_{13,11}$.

Diese Bestimmung wäre wohl genauer ausgefallen, wenn ich grössere Mengen der Substanz behufs der $\ddot{S}$-Bestimmung zur Verfügung gehabt hätte, allein sie bestätigt, gerade so wie sie ist, alle Vorzüge der volumetrischen Methode, welche bei Anwendung auch sehr kleiner Mengen Materials noch die schärfsten Resultate liefert.

Am Schlusse seiner Arbeit über die beiden Verbindungen JO_4 und J_5O_{19} macht Millon darauf aufmerksam wie sich alle Jodsauerstoffverbindungen als aus der Ueberjodsäure, JO_7, abgeleitet betrachten liessen, wenn man annehme, dass durch Substitution eines Atomes Sauerstoff durch ein Atom Jod in die Ueberjodsäure die hypothetische Verbindung

$$2JO_3 = J^{O_6}_{J}$$

entstehe. Es wäre alsdann

die Jodsäure	$2JO_5$	$= JO_7 + JO_3$,
die Unterjodsäure	$4JO_4$	$= JO_7 + 3JO_3$,
die Jodunterjodsäure	J_5O_{19}	$= JO_7 + 4JO_3$.

Ohne nun Millon in der Substitution eines Atomes Jod für ein Atom Sauerstoff in die Ueberjodsäure und in seiner inconsequenten Schreibweise JO_3 der hypothetischen Verbindung J_2O_6 oder $J^{O_6}_{J}$ folgen zu wollen, oder auch nur alle Jodsauerstoffverbindungen ausser der Ueberjodsäure ohne Ausnahme als Doppelverbindungen zu betrachten, muss ich doch bemerken, dass wenn man die hypothetische Verbindung JO_3 in die rationellen Formeln der Jodsauerstoffverbindungen einführt, die neue Verbindung die zweite bis jetzt unausgefüllte Stelle in der Millon'schen Reihe einnimmt:

$$J_3O_{13} = JO_7 + 2JO_3.$$

Der analogen von Millon entdeckten Verbindung Cl_3O_{13}, welche mit Alkalien zusammengebracht auf 2 Aeq. chlorsaures Salz 1 Aeq. chlorigsaures bildet, wird desshalb mit Recht die Formel $ClO_3 + 2ClO_5$ gegeben. Aus dem-

en Grunde betrachtet man die Verbindung P_3O_{13} als
ifach-phosphorsaure phosphorige Säure. Allein es be-
htigen uns diese beiden Analogien nicht, vorerst eine
nliche Zusammensetzung ($JO_2 + 2JO_5$) für unsere Ver-
ndung anzunehmen.

Die grösste Wahrscheinlichkeit hat die Formel JO_5
$+ 2JO_4$ für sich, weil JO_5 und JO_4 wirklich existirende
Verbindungen sind, welche sich mit $\overset{=}{S}$ zusammen ver-
binden können, wie die beiden von **Millon** beschriebenen
Körper,

$$4\overset{\therefore\cdot}{J} + \overset{\cdots\cdot}{J} + \overset{=}{S}, \dot{H} \text{ und}$$
$$2\overset{\therefore\cdot}{J} + \overset{\cdots\cdot}{J} + \overset{=}{S}, \dot{H},$$

beweisen*).

Was nun endlich den Namen dieser neuen Verbindun
betrifft, so wird sich dieser vornehmlich nach der rati
nellen Formel, welche man ihr beilegt, richten; da ab
eine solche noch nicht gut zu begründen ist, erlaube
mir für die drei Jodsauerstoffverbindungen JO_4, J_3O_{13}
J_5O_{19} eine der von **Berzelius** den Schwefelsauerstoff
bindungen gegebenen analoge Nomenclatur vorzuschl
und die von **Millon** sehr unpassend gewählten Na
„Unterjodsäure“ und „Jodunterjodsäure“ (*acide hypo*
und *acide soushypojodique*), sowie die wenig bezeich
von **Berzelius****) „Jodoxyd“ und „Doppeljodoxyd“
die folgenden zu ersetzen:

Monojodoxyd, JO_4.
Trijodoxyd, J_3O_{13}.
Pentajodoxyd, J_5O_{19}.

---

*) **Millon** a. a. O.
**) S. Jahresbericht, XXV, 79.

Dritter Theil.

Das Vierfach-Chlorjod, JCl_4.

Aus dem flüssigen Einfach-Chlorjod, wenn es in hermetisch verschlossenen Gefässen aufbewahrt wird, scheiden sich zuweilen rothe Krystalle, wohlausgebildete kleine Oktaëder aus, welche man bisher für eine allotropische Modification desselben hielt.

Die Krystalle, welche zu meiner Untersuchung dienten, hatten sich in Einfach-Chlorjod gebildet, welches seit ungefähr 6 Jahren in der Präparatensammlung des academischen Laboratoriums in Heidelberg aufbewahrt, und von Herrn Hofrath Bunsen gelegentlich bei seiner Untersuchung über den Jodsticksoff dargestellt und analysirt worden war*).

Meine Analyse ergab, dass diese Krystalle nicht allotropisches Einfach-Chlorjod sind, sondern eine bis jetzt unbekannte Chlorjodverbindung von der Formel JCl_4; sie entstehen, indem aus 4 Molekülen JCl drei Atome Jod ausscheiden, und in dem übrigen Chlorjod, der Mutterlauge, gelöst werden:

$$4JCl = JCl_4 + 3J.$$

Die Eigenschaft der Krystalle, äusserst begierig Wasser aus der Luft anzuziehen und in Folge dessen schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr rasch zu zerfliessen, machte es nothwendig, sie in zugeschmolzenen Röhrchen zu wiegen, wesshalb sie aus dem Gefässe, worin sie sich befanden, auf getrocknetes Filtrirpapier gebracht, rasch durch Pressen zwischen diesem von der anhängenden Mutterlauge befreit und in kleinen Portionen in sorgfältig getrocknete und gewogene Glasröhrchen vertheilt wurden, worauf diese, nachdem sie zugeschmolzen worden waren, wieder gewogen werden konnten.

---

*) Dies. Journ. LVIII, 248.

Die Analyse selbst ward in folgender Weise ausgeführt.

Die Glasröhrchen wurden nach dem Oeffnen durch einen Feilstrich rasch in ein Wasser enthaltendes Becherglas geworfen, in die erhaltene Lösung sogleich ein Strom schwefliger Säure geleitet, bis die gelbliche Färbung, welche die Flüssigkeit durch frei gewordenes Jod angenommen hatte, verschwunden war; dann wurde die Flüssigkeit rasch über freiem Feuer bis auf ein kleines Volumen concentrirt und in ein gewogenes Tropfkölbchen gebracht.

Diese Lösung enthielt nun dem Chlor- und Jodgehalte aequivalente Mengen Chlor- und Jodwasserstoffsäure und eine dem Gehalte an Chlor + Jod aeq. Schwefelsäuremenge:

$$JCl_4 + 5SO_2 + 5HO = JH + 4ClH + 5SO_3.$$

Mittelst einer titrirten Silberlösung, welche sich in einem zweiten Tropfkölbchen befand, wurde aus einem gewogenen Theile der concentrirten Lösung Chlor und Jod zusammen austitrirt, das erhaltene Gemenge von Chlor- und Jodsilber der Controle wegen auch noch gewogen und aus dem Filtrat die dem (Chlor- + Jod-)Gehalte äquivalente Menge $\dddot{S}$ als $\dot{B}a\dddot{S}$ gefällt und gewogen.

Aus einer zweiten Portion ward mittelst salpetersaurer Palladiumoxydullösung das Jod als Palladiumjodür gefällt und als metallisches Palladium gewogen.

Aus dem gefundenen Jodgehalte konnte dann, alle Resultate auf 100 Theile bezogen, die entsprechende Menge Jodsilber berechnet, durch Abzug derselben von dem Jod- und Chlorsilbergemenge der dem Chlorgehalt entsprechende Antheil Chlorsilber und aus diesem der procentische Chlorgehalt selbst ermittelt werden.

Nachdem die Verhältnisszahlen zwischen Chlor und Jod auf diesem Wege bekannt geworden waren, konnte nun noch die Schwefelsäurebestimmung als Controle für die Richtigkeit mit den Resultaten verglichen werden.

Resultate.

	Feste Substanz	0,3250
	Substanzlösung	36,1872
	$\dot{A}g\ddot{\ddot{N}}$	3,403
	$\dot{A}g\ddot{\ddot{N}}$-Lösung	44,110
Titrirung:	Substanzlösung	13,5630
	$\dot{A}g\ddot{\ddot{N}}$-Lösung	4,4870

Das erhaltene Gemenge von Chlor- und Jodsilber wog 0,3480, der aus dem Filtrate gewonnene $\dot{B}a\dddot{S}$ 0,2535.

17,4508 Substanzlösung, äq. 0,1567 Substanz gaben 0,0300 Pd.

Gefunden auf 100 Theile berechnet:

p.C. J = 45,6967

p.C. Cl = 49,73

Formel: $JCl_{3,901}$.

Die Controle aus der $\dddot{S}$-Bestimmung ergab auf 1 Aeq. JAg 4,962 Aeq. $\dot{B}a\dddot{S}$.

Wenn man den Rest der Procente nach Abzug von Chlor und Jod als Wassergehalt berechnet, so würden auf 5 Aeq. der Verbindung geradeaus 7 Aeq. $\dot{H}$ kommen, dass die Krystalle in diesem Verhältnisse Wasser gebunden enthalten, ist nicht wohl anzunehmen, indem das Chlorjod, aus welchem sie sich ausschieden, wasserfrei war, es ist vielmehr anzunehmen, dass sie es erst während ihrer Berührung mit der Atmosphäre aus dieser aufgenommen haben und dieses Verhältniss ein rein zufälliges ist.

Ueber den freien positiv-activen Sauerstoff od Antozon.

In früheren Mittheilungen habe ich darzut sucht, dass es zwei einander entgegengesetzt thä stände des Sauerstoffes gebe: ⊖ und ⊕ oder O Antozon und dieselben in denjenigen Verbindun halten seien, welche unter Entbindung neutraler stoffgases sich gegenseitig desoxydiren. Ich na Kürze wegen diese beiden Gruppen von Oxyden: und Antozonide, und zeigte, dass das Wasserstoffs das Vorbild der Letzteren sei und zu denselben na die Superoxyde der alkalischen Metalle gehören. haben wir nur den negativ-activen Sauerstoff (da im freien Zustande gekannt; es liegen nun abe sachen vor, aus welchen nach meinem Dafürha schlossen werden darf, dass auch der positiv-activ stoff (das Antozon) ungebunden zu bestehen v Vom Baryumsuperoxyd, für mich BaO + ⊕ wei Chemiker, dass es, mit einer kräftigen wasser Säure zusammengebracht, in ein Barytsalz und stoffsuperoxyd (HO + ⊕) sich umsetzt und in Weise auch alle Superoxyde der alkalischen

vermag, wesshalb man wohl zu der Annahme geneigt sein konnte, dass in dem besagten Gas Ozon enthalten sei. Ich habe diess auch selbst geglaubt, so lange ich nur *einen* thätigen Zustand des Sauerstoffes kannte; nachdem aber von mir ermittelt war, dass der freie wie der gebundene ozonisirte Sauerstoff durch die Superoxyde des Wasserstoffes, Baryums u. s. w. zerstört, d. h. in neutralen Sauerstoff umgewandelt werde und diese und andere Versuche mich zu der Annahme zweier entgegengesetzt thätigen Sauerstoffzustände geführt hatten, musste ich natürlich daran zweifeln, dass aus BaO+⊕ negativ-activer Sauerstoff entbunden werden könne.

Ich bemühte mich desshalb, zwischen dem aus dem Baryumsuperoxyd durch Schwefelsäure abgeschiedenen riechenden Sauerstoff und dem Ozon einen scharf kennzeichnenden Unterschied aufzufinden, was mir, wie ich glaube, auch vollkommen gelungen ist.

Ehe ich jedoch die Ergebnisse meiner über diesen Gegenstand angestellten Versuche näher beschreibe, sei bemerkt, dass ich mich bei denselben eines Baryumsuperoxydes bediente, von dem ich sicher sein durfte, dass es auch keine Spur von Nitrit enthalte, durch welches Salz jedes BaO_2 mehr oder weniger verunreinigt sein könnte, zu dessen Darstellung Baryt angewendet wird, der durch Glühen aus Barytnitrat erhalten worden.

Man sieht aber leicht ein, dass ein so beschaffenes Superoxyd, falls es für nitritfrei angesehen würde, zu falschen Schlüssen führen könnte, weil, übergossen mit Schwefelsäurehydrat, es ein mit Untersalpetersäure mehr oder minder verunreinigtes Sauerstoffgas liefern müsste, welches NO_4 bekanntlich, wie das Ozon, schon in den geringsten Mengen das feuchte Jodkaliumstärkepapier tief bläut und auch dem Ozon nicht ganz unähnlich riecht.

Das von mir angewendete Baryumsuperoxyd wurde durch Auflösen des gewöhnlichen (mittelst erhitzten Barytes und Sauerstoffes erhalten) Superoxydes in verdünnter Salzsäure, Vermischen dieser Flüssigkeit mit gelöstem Baryt und Auswaschen des gefällten BaO_2 mit Wasser dargestellt, auf welchem Wege man ein blendend weisses,

[redacted]

äusserst fein zertheiltes Superoxydhydrat erhält, dem sich das Wasser durch mässiges Erwärmen entziehen lässt. Uebrigens kann man auch schon durch wiederholtes Auswaschen des gewöhnlichen Baryumsuperoxydes mit Wasser ein BaO_2 erhalten, welches zu den im Nachstehenden beschriebenen Versuchen angewendet werden kann.

Führt man so gereinigtes Baryumsuperoxyd in das erste vollkommen chemisch reine Hydrat der Schwefelsäure ein, so findet eine lebhafte Entwickelung von Sauerstoffgas statt, welches einen Geruch zeigt, der erwähntermaassen an denjenigen des Ozons erinnert, sich jedoch davon noch merklich unterscheidet. Athme ich diesen Sauerstoff wiederholt durch die Nase ein, so erregt er in mir die Empfindung von Ekel, welche Wirkung das Ozon auf mich nicht hervorbringt. Besagtes Gas hat überdiess auch noch das Vermögen, einen darin aufgehangenen Streifen feuchten Jodkaliumstärkepapieres ziemlich rasch zu bläuen.

Lässt man mittelst einer hierzu geeigneten Vorrichtung das aus BaO_2 entbundene Gas durch eine niedere Wassersäule strömen, und hängt man während dieses Vorganges einen feuchten Streifen des eben erwähnten Reagenspapieres über der Flüssigkeit auf, so wird derselbe allmählich sich bläuen und das austretende Gas auch noch ein wenig riechen.

Ist solcher Sauerstoff längere Zeit durch eine verhältnissmässig sehr kleine Menge Wassers gegangen, so wird diese Flüssigkeit für sich allein zugefügten verdünnten Jodkaliumkleister nicht bläuen, diess aber beim Vermischen mit einigen Tropfen verdünnter Eisenvitriollösung sofort thun. Ebenso wird das gleiche Wasser die mit SO_3 angesäuerte Kalipermanganatlösung entfärben, das bräunliche Gemisch verdünnter Kaliumeisencyanid- und Eisenoxydsalzlösung bläuen, kurz alle die oxydirenden und reducirenden Wirkungen hervorbringen, welche das Wasserstoffsuperoxyd so bestimmt und scharf kennzeichnen.

Lässt man den riechenden Sauerstoff in eine trockne Flasche treten und wird er nur kurze Zeit mit einer verhältnissmässig kleinen Menge Wasser geschüttelt, so ver-

schwindet der ozonähnliche Geruch des Gases vollständig, wie es auch die Fähigkeit verliert, feuchtes Jodkaliumstärkepapier zu bläuen, und kaum wird nöthig sein beizufügen, dass auch dieses Wasser die charakteristischen Wirkungen des Wasserstoffsuperoxydes nachzuahmen vermag.

Durch wiederholtes Schütteln des gleichen Wassers mit grösseren Mengen des riechenden Sauerstoffes werden natürlich seine Wasserstoffsuperoxydreactionen immer stärker und gelangt man dahin, eine Flüssigkeit zu erhalten, welche mit einigen Tropfen SO_3haltiger verdünnter Chromsäurelösug vermischt, sich lasurblau färbt und die gleiche Färbung dem damit geschüttelten Aether unter Entbläuung des Wassers ertheilt, eine Reaction, welche für HO_2 so charakteristisch ist.

Am bequemsten bereitet man sich solches oxydirende und reducirende Wasser auf folgende Weise. Man bedeckt den Boden eines grösseren und an seinem oberen Rande abgeschliffenen Glascylinders einige Linien hoch mit destillirtem Wasser, stellt in dieses Gefäss einen kleinen und niedrigen Cylinder, zum Theil mit Schwefelsäuremonohydrat gefüllt, führt nun vermittelst eines Glasrohres in diese Flüssigkeit fein zertheiltes Baryumsuperoxyd ein, je auf einmal nur kleine Mengen und bedeckt sofort den grösseren Cylinder mit einer geschliffenen Glasplatte. Hat der Sauerstoff im Gefässe seinen Geruch und die Fähigkeit verloren, das feuchte Jodkaliumstärkepapier zu bläuen, so wird aufs Neue BaO_2 in die Säure gebracht und diese Operation jeweilen wiederholt. Nachdem das Wasser einige Zeit sich unter diesen Umständen befunden, wird es alle die Reactionen hervorbringen, welche das Wasserstoffsuperoxyd kennzeichnen.

Voranstehende Angaben lassen daher nicht im Mindesten daran zweifeln, dass der in Rede stehende riechende Sauerstoff es sei, welcher bei seinem Zusammentreffen mit Wasser HO_2 erzeuge, und eben darin der Grund liege, wesshalb dieses Gas beim Schütteln mit Wasser seinen Geruch verliert.

Da aber die Menge des selbst mit verhältnissmässig grossen Quantitäten riechenden Sauerstoffes erhaltenen Wasserstoffsuperoxydes eine so kleine ist, dass sie nur mit Hülfe der empfindlichsten Reagentien nachgewiesen werden kann, so erhellt hieraus, dass das aus BaO_2 entbundene Gas auch nur eine äusserst kleine Menge solchen Sauerstoffes enthält, welcher der chemischen Verbindung mit HO fähig ist. Der Rest verhält sich wie gewöhnlicher Sauerstoff, welcher nach meinen Erfahrungen als solcher mit Wasser durchaus kein HO_2 zu erzeugen vermag. Wesshalb das aus BaO_2 entwickelte Gas dem grössten Theile nach aus neutralem oder geruchlosem Sauerstoff besteht, wird später angegeben werden.

Da obigen Angaben gemäss unser riechender Sauerstoff auch die Fähigkeit besitzt, schon bei gewöhnlicher Temperatur Jod aus dem Jodkalium frei zu machen, so ersieht man hieraus, dass dieser Sauerstoff in einem thätigen Zustande sich befindet, und es fragt sich nun, ob derselbe ⊖ oder ⊕, Ozon oder Antozon sei.

Ich will hier auf den Geruch als chemisches Erkennungsmittel keinen besondern Werth legen, obwohl er in manchen Fällen gewiss Beachtung verdient, aber ein um so grösseres Gewicht auf das eigenthümliche Verhalten des in Rede stehenden riechenden Sauerstoffes zum Wasser, aus welchem allein schon, wie ich glaube, die Verschiedenheit dieses Gases vom Ozon auf die zweifelloseste Weise hervorgeht.

Lässt man ozonisirten Sauerstoff auch noch so lange durch Wasser strömen oder wird derselbe mit dieser Flüssigkeit längere Zeit geschüttelt, so erzeugt sich nach meinen älteren und neuesten Versuchen selbst nicht die schwächste Spur von Wasserstoffsuperoxyd: ⊖ verharrt in seinem isolirten riechenden Zustand, wie auch das Wasser völlig unverändert bleibt.

Ein wesentlicher Unterschied zwischen dem Ozon und dem aus BaO_2 entwickelten riechenden Sauerstoff besteht somit darin, dass letzterer unmittelbar und bereitwillig mit HO zu Wasserstoffsuperoxyd sich vereinigt, während dem Ozon diese Fähigkeit abgeht; wir werden aber später

noch einige andere Mittel kennen lernen, durch welche die beiden thätigen Sauerstoffarten sich leicht von einander unterscheiden lassen.

Das Wasserstoffsuperoxyd als HO + ⊕ betrachtend, muss ich es ganz natürlich finden, dass nur ⊕, nicht aber auch ⊖ oder O als solche mit Wasser sich chemisch verbinden, und eben aus der Thatsache, dass ein Theil des aus BaO_2 entbundenen Sauerstoffes mit Wasser HO_2 erzeugt, glaube ich auch schliessen zu dürfen, dass dieses Gas positiv-activen Sauerstoff enthalte und diesem ⊕-Gehalte seinen ozonähnlichen Geruch wie auch die Fähigkeit verdanke, das feuchte Jodkaliumstärkepapier zu bläuen.

Da im Verhältniss zu der Menge des aus BaO_2 erhaltenen und mit HO behandelten Sauerstoffes nur sehr kleine Quantitäten HO_2 gebildet werden, so erhellt hieraus, dass der besagte Sauerstoff auch nur zum kleinsten Theil aus ⊕ bestehe, und es fragt sich desshalb, warum nicht die ganze Menge des abgeschiedenen Gases im ⊕-Zustande sich befinde, da doch meiner Annahme gemäss das Baryumsuperoxyd BaO + ⊕ sein soll.

Von ⊖ wissen wir, dass es schon bei einer mässig hohen Temperatur in O umgewandelt wird, und ich habe allen Grund anzunehmen, dass durch Erhitzung auch ⊕ in O sich überführen lässt. Nun beim Zusammentreffen des Baryumsuperoxydes mit dem Schwefelsäurehydrat findet eine starke Erhitzung statt, und wenn auch durch SO_3 aus BaO_2 das ⊕ als solches abgetrennt wird, so muss dasselbe doch sofort eine Zustandsveränderung erleiden, d. h. aus ⊕ O werden, und entgeht hierbei nur ein kleiner Bruchtheil des entbundenen Sauerstoffes dieser durch die Wärme bewerkstelligten Umwandlung.

Ich finde in der That, und es ist von mir schon früher auf diesen Umstand aufmerksam gemacht worden, dass der aus BaO_2 entwickelte Sauerstoff um so stärker riecht, oder mit Wasser um so mehr HO_2 erzeugt, also um so reicher an ⊕ ist, je sorgfältiger bei dieser Abscheidung die Erhitzung vermieden wird, was einfach schon dadurch geschehen kann, dass man je auf einmal nur kleine Quantitäten fein zertheilten BaO_2 mit verhält-

nissmässig grossen Mengen möglichst kalten Schwefelsäurehydrates in Berührung setzt. Es ist daher für mich sehr wahrscheinlich, dass das ganze zweite Sauerstoffäquivalent des Baryumsuperoxydes im ⊕-Zustande erhalten und gar kein O auftreten würde, falls es möglich wäre, seine Abtrennung von BaO ohne Erhitzung zu bewerkstelligen.

Diese Bedingung habe ich so zu erfüllen gesucht, dass ich anstatt des Schwefelsäurehydrates das feste Kalibisulfat in Anwendung brachte und innig mit Baryumsuperoxyd mengte. Aus einem solchen Gemenge entbindet sich allerdings bei gewöhnlicher Temperatur einiges freie ⊕, wie daraus zu schliessen, dass feuchtes Jodkaliumstärkepapier, in einem verschlossenen Gefäss aufgehangen, dessen Boden mit dem besagten Gemenge bedeckt ist, nach und nach auf das Tiefste sich bläut oder trockenes sich bräunt; es geht jedoch diese Entwickelung so langsam von Statten, dass ein solches Verfahren nicht praktisch ist.

Da schon das an HO, BaO u. s. w. gebundene ⊕ nicht nur mit dem freien — sondern auch gebundenen ⊖ zu O sich auszugleichen vermag, so stand zu erwarten, dass auch das freie ⊕ einen desoxydirenden Einfluss auf die ⊖-haltigen Verbindungen ausüben werde. Und dem ist auch so, wie diess die nachstehenden Angaben zeigen werden.

Aus einem Gemische verdünnter Kaliumeisencyanid- und Eisenoxydsalzlösung wird meinen Versuchen gemäss durch Wasserstoffsuperoxyd u. s. w. Berlinerblau ausgeschieden in Folge der durch ⊕ unter diesen Umständen bewerkstelligten Reduction des Eisenoxydes zu Oxydul. Um nun in bequemster Weise zu zeigen, dass auch das freie ⊕ diese Reduction bewirke, führe man einen mit dem besagten Gemische getränkten Streifen weissen Filtrirpapieres in den aus BaO_2 eben sich entbindenden Sauerstoff ein und man wird sehen, dass das Papier um so rascher sich bläut, je stärker der besagte Sauerstoff ozonartig riecht. Ein gleicher Streifen in ozonisirtem Sauerstoff aufgehangen, zeigt diese rasche Bläuung durch

aus nicht und verhält sich darin wie in gewöhnlichem Sauerstoff oder atmosphärischer Luft.

Da die meisten organischen Materien und namentlich auch das Papier reducirend auf die gelösten Eisenoxydsalze einwirken, so bläut sich allerdings ein mit dem erwähnten Gemisch getränkter Papierstreifen nach und nach von selbst; dass aber die Bläuung des Reagenspapieres in ⊕ nur zum kleinsten Theile von dieser Ursache herrühre, beweist die viel grössere Raschheit, mit der die Färbung des Papieres in dem besagten Gas erfolgt, wie man sich hiervon leicht dadurch überzeugt, dass man ein Ende des getränkten Streifens in das ⊕-haltige Gefäss bringt, während man das andere Ende ausserhalb d. h. in der atmosphärischen Luft hängen lässt. Der eingeschlossene Theil des Papieres wird in der gleichen Zeit ungleich tiefer sich bläuen, als diess der freie thut. Da dieses Reagenspapier im ozonisirten Sauerstoff nicht schneller als im gewöhnlichen sich bläut, so lässt sich auch dasselbe benutzen, um das Ozon vom Antozon, die sich in mancher Beziehung doch sehr ähnlich sind, leicht von einander zu unterscheiden.

Mir vorbehaltend, in einer künftigen Mittheilung über die Verschiedenheit des elektromotorischen Verhaltens beider thätigen Sauerstoffarten Näheres zu sagen, will ich mich heute auf die Angabe beschränken, dass wie ⊖ so auch ⊕ das Platin negativ polarisirt, letzteres jedoch gegen ⊖ positiv sich verhält.

Da ich es für wahrscheinlich halte, dass freies ⊕ mit freiem ⊖ eben so zu O sich ausgleichen werde, wie diess das gebundene ⊕ und ⊖ in den Antozoniden und Ozoniden thun, so vermuthe ich auch, dass die beiden thätigen Sauerstoffarten bei ihrem Zusammentreffen geruchlos werden, worüber ich demnächst Versuche anzustellen gedenke.

Kaum werde ich zu sagen brauchen, dass ich das Bestehen des freien positiv-activen Sauerstoffes als einen weiteren Beweis für die Richtigkeit meiner Annahme betrachte, dass der gewöhnliche Sauerstoff der chemischen Polarisation fähig sei, obwohl ich der Ansicht bin, dass die schon früher von mir ermittelten Thatsachen zu diesem

chlusse vollkommen berechtigten. Wenn nun unlängst ie Behauptung ausgesprochen worden ist, dass die heuige Typentheorie meine Annahme überflüssig mache und alle die ungewöhnlichen, den Sauerstoff betreffenden Thatsachen, mit welchen ich die Academie seit einigen Jahren unterhalten habe, genügend zu erklären vermöge, so will ich die Entscheidung hierüber der Zeit überlassen. Was mich betrifft, so bin ich der Meinung, dass meine Annahme ungleich weniger hypothetisch als die Theorie sei, durch welche jene beseitigt sein soll.

Wie räthselhaft die nächste Ursache der von mir angenommenen Verschiedenheit der Zustände des Sauerstoffes uns dermalen auch noch erscheinen muss, so kann dieser Umstand selbst doch wohl kein Grund sein, wesshalb diese Zustände nicht in Wirklichkeit zu bestehen vermöchten. Sollte es aber mit dieser dreifachen Zuständlichkeit des Sauerstoffes denn doch seine Richtigkeit haben, so sieht man leicht ein, dass eine solche Thatsache für die theoretische Chemie nichts weniger als ganz gleichgültig sein könnte. Und wollte man nun durch eine Hypothese, die selbst wieder auf Hypothesen gebaut ist, die chemische Polarisation des Sauerstoffes wegerklären, so würde dadurch, fürchte ich, der Wissenschaft, welche es doch vor Allem mit Wirklichkeiten zu thun hat, kein sehr grosse Vorschub geleistet werden.

Alles, was ich bei der Beurtheilung meiner Ansich gethan wünsche, ist einfach diess: dass nicht nur dies oder jene, sondern die sämmtlichen Thatsachen, aus we chen ich glaubte, die chemische Polarisation folgern dürfen, mit Unbefangenheit gewürdigt werden. Find man dann für alle diese Thatsachen eine Deutung bess und gegründeter als die meinige ist, so werde ich sich lich der Erste sein, der seinen Irrthum unumwunden erkennt. Da aber zur Zeit eine solche Erklärung nicht vorliegt, so wird man mir es wohl auch nicht ich einstweilen noch bei meiner bishe

II. Ueber das Vorkommen des freien positiv-activen Sauerstoffes in dem Wölsendorfer Flussspath.

Im Jahre 1843 machte Herr Schafhäutl die Chemiker auf dieses so merkwürdige Mineral durch eine Arbeit aufmerksam, in welcher er zu zeigen suchte, dass es eine kleine Menge unterchlorigsauren Kalkes enthalte und von diesem Salze der eigenthümliche Geruch herrühre, welcher sich beim Reiben des Wölsendorfer Flussspathes in so auffallender Weise entwickelt. Vor mehreren Jahren stellte ich mit einer sehr kleinen und von fremdartiger Materie stark durchsetzten Menge dieses Spathes einige Versuche an, die unzweifelhaft zeigten, dass das Mineral ein oxydirendes Agens enthält, indem es das Vermögen besass, Jodkaliumstärkepapier zu bläuen, Indigolösung zu zerstören u. s. w. Diese und noch einige andere, das Verhalten des Spathes betreffende Angaben theilte ich der naturforschenden Gesellschaft zu Basel in einer Notiz mit, welche sich auch in diesem Journal, LXXIV, 325, findet, und in der ich mich dahin aussprach, dass der eigenthümliche Geruch, die oxydirenden Wirkungen u. s. w. des fraglichen Flussspathes durch die Annahme des Herrn Schafhäutl am genügendsten sich erklären lassen.

Herr Schrötter machte unlängst*) die Ergebnisse seiner mit dem gleichen Mineral angestellten Versuche bekannt, welche dem Wiener Chemiker zu dem Schlusse führten, dass es Ozon enthalte und dieser Materie seinen eigenthümlichen Geruch, oxydirende Wirkungen u. s. w. verdanke.

Der Schrötter'sche Aufsatz veranlasste Herrn Schafhäutl mir einige hundert Gramme des Wölsendorfer Flussspathes gütigst mit dem Gesuche zu übersenden, denselben einer sorgfältigen Untersuchung zu unterwerfen, um wo möglich die bis dahin zweifelhaft gebliebene Natur der in dem Mineral enthaltenen riechenden und oxydirenden Materie zu ermitteln.

Diesem Gesuche entsprach ich sofort um so bereit-

*) Sitzungsber. d. Kais. Acad. d. Wissensch. in Wien. Bd. XLI.

williger, als mich der Gegenstand selbst aus mehr als einem Grunde nicht wenig interessiren musste, Herrn Schrötter's Angaben aller Beachtung werth waren und mir durch die Freigebigkeit des Herrn Schafhäutl endlich ein Material zur Verfügung gestellt wurde, so vortrefflich, wie ich es bis dahin nie gesehen hatte und für die gewünschte Untersuchung nicht besser hätte sein können.

Der mir überschickte Flussspath von tief schwarzblauer Färbung zeigt durch seine ganze Masse hindurch beinahe keine fremdartige Beimengung, sehr ungleich den früher von mir untersuchten Stückchen, und entwickelt beim Reiben einen ganz ungewöhnlich starken Geruch.

Ich erlaube mir nun die Ergebnisse meiner mit diesem Material in neuester Zeit angestellten Untersuchungen der Academie mitzutheilen, von denen ich glaube, dass sie in mehr als einer Hinsicht ein ungewöhnliches Interesse besitzen und dem Wölsendorfer Flussspath eine ganz eigenthümliche Bedeutung verleihen.

Was nun zunächst den eigenthümlichen Geruch betrifft, welchen unser Spath schon beim Ritzen mit dem Messer und noch stärker beim Reiben entwickelt, so ähnelt er unstreitig demjenigen des Ozons, ist aber von diesem dennoch unverkennbar verschieden, wie ich mich hiervon durch zahlreiche Vergleichungen überzeugt habe. Zerreibe ich rasch ein grösseres Stück des Minerals, d. h. kommt der Spathgeruch mit möglichster Stärke in die Nase, so erregt er mir Ekel, welche Wirkung, wie schon bemerkt, das von mir durch die Nase eingeathmete Ozon durchaus nicht hervorbringt.

Wie untergeordneten Werth ich nun auch auf die wahrgenommene Verschiedenheit beider Gerüche lege, so liess sie mich doch an der Richtigkeit der Schrötter'schen Annahme zweifeln, dass im Wölsendorfer Flussspath Ozon enthalten sei, wie sehr auch einige der von dem Wiener Chemiker vorgebrachten Gründe zu Gunsten seiner Ansicht sprechen mochten. Dieser Zweifel wurde noch dadurch verstärkt, dass ich nicht umhin konnte, zwischen dem Geruche des aus BaO_2 entwickelten Sauerstoffes und

demjenigen unseres Flussspathes eine grosse Aehnlichkeit wahrzunehmen. Ich musste es daher für möglich halten, dass in diesem Mineral freies Antozon oder positiv-activer Sauerstoff eingeschlossen sei, und dass ich richtig vermuthete, werden die nachstehenden Angaben ausser Zweifel stellen.

Reibt man 20 Grm. des Spathes mit 60 Grm. destillirten Wassers 10 — 15 Minuten lang lebhaft zusammen, so wird auch unter diesen Umständen der eigenthümliche Geruch, besonders im Anfange der Operation, noch deutlich wahrgenommen und bringt die vom Mineral abfiltrirte Flüssigkeit folgende Wirkungen hervor:

1) Sie wird durch Silbernitratlösung nicht, äusserst schwach durch kleesaures Ammoniak und eben so durch verdünnte Schwefelsäure getrübt.

2) Sie bläut für sich allein den verdünnten Jodkaliumkleister gar nicht oder nur äusserst schwach, thut diess aber augenblicklich und auf das allerstärkste beim Zufügen einiger Tropfen verdünnter Eisenvitriollösung. Es darf jedoch hier der Umstand nicht unerwähnt bleiben, dass das Wasser, nachdem es nur kurze Zeit, z. B. eine halbe Minute mit dem Spathe zusammengerieben und dann abfiltrirt worden, für sich allein den Jodkaliumkleister auf das Tiefste bläut, diess aber nach kurzem Stehen nur unter Mitwirkung der erwähnten Eisenoxydulsalzlösung thut.

3) Sie entfärbt sofort eine schon merklich stark geröthete und mit SO_3 angesäuerte Lösung des Kalipermanganates unter Entbindung von Gasbläschen.

4) Sie bläut ziemlich rasch das bräunliche Gemisch verdünnter Kaliumeisencyanid- und Eisenoxydsalzlösung unter allmählicher Fällung von Berlinerblau.

5) Gebläut durch Indigotinctur, zerstört sie für sich allein den ihr beigemengten Farbstoff nur langsam, bei Zusatz einiger Tropfen verdünnter Eisenvitriollösung aber beinahe augenblicklich.

6) Sie bläut für sich allein die Guajaktinctur nicht, wohl aber unter der Mitwirkung gelöster Blutkörperchen.

7) Mit einigen Tropfen verdünnter SO_3-haltiger Chromsäurelösung vermischt, färbt sie sich merklich blau, welche

Färbung aber bald verschwindet unter noch sichtlic Gasentbindung und Bildung von Chromoxydsulfat.

8) Mit dem gleichen Volumen reinen Aethers u einigen Tropfen SO_3-haltiger Chromsäurelösung zusamme geschüttelt, färbt sie jenen merklich stark lasurblau.

9) Mit Platinmohr oder Bleisuperoxyd nur kurze Z zusammengeschüttelt, verliert sie unter noch wahrneh barer Gasentbindung das Vermögen, die unter §. 2—8 b schriebenen Wirkungen hervorzubringen.

Aus §. 1 erhellt, dass unsere Flüssigkeit keine kennbare Menge Chlors und nur schwache Spuren ei Substanz enthalte, fällbar durch kleesaures Ammoniak u Schwefelsäure. Ob dieselbe Kalk oder Baryt, ob bei oder etwas Anderes sei, und an welche Säure oder Säu diese nur spurweise vorhandene Base oder Basen geb den, kann nur an grösseren Mengen unseres Flussspat ermittelt werden.

Was dagegen die unter §. 2—9 erwähnten Reactio betrifft, so lassen sie keinem Zweifel Raum, dass die sagte Flüssigkeit in schon merklicher Menge Wasserst superoxyd enthalte, und es fragt sich nun, wie das A treten dieser Verbindung in dem mit unserem Flussspa behandelten Wasser zu erklären sei.

Selbstverstanden ist die Annahme, dass HO_2 ber fertig gebildet in dem Mineral vorkomme, eine durch unzulässige, einfach schon desshalb, weil das Wasserst superoxyd geruchlos ist und bei gewöhnlicher Tempera sich leicht zersetzt. Da das in unseren Laboratorien reitete concentrirte HO_2 — und in diesem Zustande müs es doch wohl im Spathe vorhanden sein, so rasch in Was und Sauerstoff zerfällt, so wäre die Annahme, dass di lockere Verbindung in dem Wölsendorfer Mineral Jahrtausenden unzerlegt sich erhalten hätte, eine ziemli kühne Voraussetzung.

Reibt man den Spath so lange trocken, bis er in d feinste Pulver verwandelt ist, d. h. so lange, bis weite Reiben keinen Geruch mehr aus ihm entwickelt, so hat er au das Vermögen eingebüsst, mit Wasser zusammengerieb HO_2 zu erzeugen. Wird das Mineral gehörig lange mit Was

zusammengerieben unter mehrmaliger Erneuerung dieser Flüssigkeit, so geht ihm auch unter diesen Umständen, die Fähigkeit verloren, mit weiterem Wasser wie immer lange behandelt, selbst nur die kleinste Spur von HO_2 zu bilden, oder im trocknen Zustande gerieben, irgend welchen Geruch zu entwickeln. Rieb ich 10 Grm. des Spathes mit 20 Grm. Wasser 10 Minuten lang lebhaft zusammen, wurde dann das Wasser entfernt und das Mineral abermals mit neuen 20 Grm. Wasser 10 Minuten zusammen gerieben, so vermochte die abfiltrirte Flüssigkeit unter Mithülfe der Eisenvitriollösung den Jodkaliumkleister noch stark zu bläuen, wie auch die übrigen Reactionen des Wasserstoffsuperoxydes noch sehr augenfällig hervorzubringen, und doch war das Vermögen des Spathes, HO_2 zu erzeugen, noch nicht erschöpft. Um zu diesem Ziele zu gelangen, musste ich die gleiche Operation fünf Mal wiederholen und dabei 100 Grm. Wasser verwenden. Ebenso verliert durch kurze Erhitzung unser Flussspath die Fähigkeit, beim Reiben einen Gruch zu entwickeln, und damit auch das Vermögen, mit Wasser HO_2 hervorzubringen.

Ausser dem Wölsendorfer Mineral untersuchte ich auch einige andere Flussspäthe verschiedener Fundorte, fand jedoch keinen, der Wasserstoffsuperoxyd auch nur spurweise erzeugt hätte, es ging aber auch allen diesen Späthen die Eigenschaft ab, beim Reiben einen Geruch von sich zu geben. In unserer öffentlichen Mineraliensammlung befindet sich indessen ein blauer Flussspathsand, die sogenannte „Flusserde", welcher beim Reiben einen sehr schwachen Geruch zeigt, und mit verhältnissmässig wenig Wasser zusammen gerieben, eine Flüssigkeit liefert, welche die Reactionen des Wasserstoffsuperoxydes hervorbringt, zwar in einem schwachen, aber doch noch augenfälligen Grade. Als Fundort dieser Flusserde ist „Wasendorf" angegeben, was vermuthen lässt, dass es Wölsendorf heissen sollte.

Alle diese Thatsachen, denke ich, beweisen zur Genüge, dass die Fähigkeit des Wölsendorfer Flussspathes, während seiner mechanischen Zertheilung eine eigenthümlich riechende Materie zu entwickeln, auf das Innigste zu-

sammenhängt mit dem so merkwürdigen Vermögen beim Zusammenreiben mit Wasser HO_2 zu erzeugen, dass mit anderen Worten die in dem Mineral eingeschlossene riechende Materie es ist, welche mit HO das Wasserstoffsuperoxyd hervorbringt.

In dem voranstehenden Aufsatze ist gezeigt worden, dass freies ⊕ mit HO unmittelbar zu HO_2 zusammentrete, das freie Ozon oder ⊖ aber vollkommen gleichgültig gegen das Wasser sich verhalte. Da nun erfahrungsgemäss die riechende Materie des Wölsendorfer Flussspathes mit HO ebenfalls HO_2 erzeugt, so sind wir, denke ich, vollkommen zu dem Schlusse berechtigt, dass sie nichts anderes als positiv-activer Sauerstoff oder Antozon sei.

Die Anwesenheit des freien ⊕ in dem besagten Spathe erklärt auf die einfachste Weise die Eigenthümlichkeiten des Minerales: beim Zerreiben desselben wird das darin eingeschlossene Antozon seiner Gasförmigkeit halber entweichen und den eigenthümlichen Geruch verursachen; beim Zusammenreiben des Spathes mit Wasser tritt der grössere Theil des Antozons an HO, um Wasserstoffsuperoxyd zu erzeugen, während der kleinere Theil in die Luft geht, und durch Erhitzung verliert das Mineral seine Eigenschaften einfach desshalb, weil unter diesen Umständen ⊕ in O übergeführt wird.

Für die ⊕-haltigkeit des Wölsendorfer Flussspathes kann noch ein anderer Beweis schlagender Art geführt werden, welcher auf der Thatsache beruht, dass ⊕ und ⊖ zu O sich ausgleichen. Ist in diesem Mineral wirklich ⊕ vorhanden, so kann dasselbe mit einem Ozonid und Wasser zusammen gerieben, kein Wasserstoffsuperoxyd mehr erzeugen, desshalb nämlich, weil der negativ-active Sauerstoff des Ozonides mit dem ⊕ des Spathes zu O sich neutralisirt und dieses als solches der chemischen Verbindung mit Wasser unfähig ist. Reibt man gleiche Theile des Spathes und Bleisuperoxydes (PbO + ⊖) auch noch so lange zusammen, so wird das Wasser dennoch keine Spur von HO_2 enthalten, eben so wenig als meinen früheren Versuchen gemäss diese Verbindung aus einem mit einer wässrigen Säure behandelten Gemenge von BaO + ⊕

und $PbO + \ominus$ erhalten werden kann. Ich will beifügen, dass auch die übrigen $\ominus$-haltigen Verbindungen wie das Bleisuperoxyd sich verhalten, in welcher Hinsicht namentlich Uebermangansäure erwähnt zu werden verdient, die unter geeigneten Umständen durch unseren Spath zu Manganoxydul reducirt wird. Reibt man eine gehörige Menge dieses Minerals mit stark verdünnter, aber doch noch deutlich gerötheter und durch SO_3 angesäuerter Lösung des Kalipermanganates zusammen, so wird die abfiltrirte Flüssigkeit gefärbt erscheinen, was die stattgefundene Reduction der Uebermangansäure beweist, welche selbstverständlich durch das $\oplus$ des Spathes bewerkstelligt wird. Dass die Flüssigkeit kein HO_2 enthalte, ist kaum nothwendig ausdrücklich zu bemerken.

Es ist weiter oben der sonderbaren Thatsache erwähnt worden, dass das frisch mit dem Spath abgeriebene Wasser für sich allein den Jodkaliumkleister augenblicklich tief zu bläuen vermöge, diese Eigenschaft aber schon nach kurzer Zeit nicht mehr zeige, um dann nur unter Mithülfe einer Eisenoxydulsalzlösung die gleiche Wirkung in noch augenfälligerer Weise hervorzubringen. Diese Thatsache hat höchst wahrscheinlich darin ihren Grund, dass anfänglich noch ein Theil des Antozons im Wasser blos gelöst und eben dieses noch freie $\oplus$ es ist, welches das Jod aus dem Jodkalium des Kleisters frei macht. Bald vereinigt sich dieses Antozon mit dem Wasser zu HO_2, welches nach meinen Erfahrungen in stark verdünntem Zustand den Jodkaliumkleister nur bei Anwesenheit eines Eisenoxydulsalzes augenblicklich zu bläuen vermag.

Ueber die Menge des im Wölsendorfer Flussspath enthaltenen Antozons habe ich ebenfalls einige Versuche angestellt, welche ich indessen nur als vorläufige angesehen wissen möchte. Da bekanntlich die Uebermangansäure der SO_3-haltigen Lösung des Kalipermanganates durch HO_2 unter Entbindung von O, Bildung von Manganoxydulsulfat und Entfärbung der Flüssigkeit zu Manganoxydul reducirt wird und angenommen werden darf, dass der in $Mn_2O_2 + 5\ominus$ enthaltene negativ-active Sauerstoff die gleiche Menge positiv-activen Sauerstoff zur Ueberführung in O

erfordere, so habe ich hierauf zur Bestimmung des ⊕-Gehaltes des Wölsendorfer Flussspathes eine Titrirmethode zu gründen versucht. 5 Grm. dieses Spathes wurden erst 40 Minuten lang mit 50 Grm. Wasser, welches 1 p.C. Schwefelsäure*) enthielt, lebhaft zusammengerieben; hatten sich die gröblicheren Theile des Minerals aus der Flüssigkeit abgesetzt, so wurde diese auf ein Filtrum gegossen, der rückständige Spath noch zwei Mal mit je 25 Grm. angesäuerten Wassers abgerieben und Alles auf das Filter gebracht. Nachdem die Flüssigkeit vollständig abgetröpfelt war, wusch ich den Rückstand mit noch weiteren 25 Grm. sauren Wassers aus, in der Absicht, auch noch die letzten Spuren des darin vorhandenen HO_2 wegzunehmen. Da das zurückgebliebene Spathpulver, aufs Neue mit Wasser zusammen gerieben, keine nachweisbare Spur von Wasserstoffsuperoxyd mehr zu erzeugen vermochte, so konnte der ⊕-Gehalt des Minerals als vollkommen erschöpft betrachtet werden.

Zu dem gesammten, mit dem Spath erhaltenen HO_2-haltigen Wasser tröpfelte ich so lange ebenfalls angesäuerte Kalipermanganatlösung, als diese noch entfärbt wurde, und ich füge bei, dass die besagte Lösung so titrirt war, dass 1 Grm. derselben 1 Milligrm. negativ-activen Sauerstoff (auf 99,6 Grm. Wasser 0,4 Grm. reinsten Kalipermanganat) enthielt, also 1 Grm. dieser Lösung auch 1 Milligrm. positiv-activen Sauerstoff zur vollständigen Entfärbung erforderte. Ich fand nun, dass 1 Grm. der titrirten Kalipermanganatlösung durch das mit 5 Grm. Flussspath erhaltene Wasserstoffsuperoxyd entfärbt wurde, was also auf 1 Milligrm. Antozongehalt des von mir untersuchten Minerals schliessen liess, unter der Voraussetzung nämlich, dass alles im Spathe vorhandene ⊕ zur Bildung von Wasserstoffsuperoxyd verwendet und auch kein HO_2 während der Behandlung des Minerals mit Wasser zersetzt worden sei. Während dieser Operation

*) Ich wählte SO_3-haltiges Wasser in der Absicht, durch die Anwesenheit einer kräftigen Säure das unter diesen Umständen sich bildende Wasserstoffsuperoxyd möglichst vor Zersetzung zu schützen.

aber, namentlich im Anfange derselben, wird ein ziemlich starker Geruch wahrgenommen, was zeigt, dass dieses Antozon selbst durch das Wasser in die Luft tritt und daher für die Bildung von HO_2 verloren geht; es dürfte jedoch dieser Verlust nur ein kleiner und ein noch unbedeutenderer derjenige sein, welcher zersetztem HO_2 beizumessen ist.

Von diesem doppelten Verlust abgesehen, würde also dem vorläufigen Versuche zufolge der von mir untersuchte Wölsendorfer Flussspath $\frac{1}{5000}$ seines Gewichtes freies Antozon eingeschlossen halten oder wären 5 Grm. desselben im Stande, mit Wasser 2,125 Milligrm. Wasserstoffsuperoxyd zu erzeugen. Man sieht jedoch leicht ein, dass grössere Mengen unseres Spathes in Untersuchung genommen werden müssen, damit eine möglichst genaue Bestimmung seines ⊕-Gehaltes möglich sei, und da mir gegenwärtig nur noch eine kleine Menge dieses Minerals zu Gebote steht und ich noch eine Reihe anderartiger Versuche damit anzustellen gedenke, so muss ich weitere analytische Versuche noch auf so lange verschieben, bis ich günstiger beumständet bin. So viel geht aber jetzt schon aus dem erhaltenen Ergebniss hervor, dass die Mengen des in dem Minerale enthaltenen ⊕ keineswegs verschwindend kleine sind.

Auf die Frage, wie das Antozon in den Wölsendorfer Flussspath gekommen, weiss ich dermalen noch keine Antwort zu geben, und ich fürchte, es dürfte eine solche noch lange auf sich warten lassen; jeden Falles beweist aber die Anwesenheit desselben in dem Mineral, dass dieses seit seinem jetzigen Bestande keiner höheren Temperatur ausgesetzt sein konnte. Ob ⊕ schon bei der ursprünglichen Bildung des Spathes vorhanden gewesen, oder ob es erst später in denselben gekommen sei, und ob das blaue Pigment des Materials in irgend einer Beziehung zu seinem ⊕-Gehalt stehe, auf diese Fragen weiss ich ebenfalls Nichts zu erwiedern.

Zur Lösung dieser Räthsel scheint mir vor Allem nothwendig zu sein, dass die Flussspäthe aller Fundorte und namentlich die tiefgebläueten einer sorgfältigen Unter-

[redacted]

suchung unterworfen werden, um sich zu vergewissern, ob das Wölsendorfer Mineral durch seinen ⊕-Gehalt einzig dastehe, oder ob es auch noch ähnliche Späthe anderwärts gebe, was ich nicht für unwarhrscheinlich halten möchte*).

Da im Interesse der Wissenschaft zu wünschen ist, dass eine derartige Untersuchung der verschiedenen Flussspäthe von den Mineralogen möglichst bald unternommen werde, so will ich denselben einige einfache Mittel angeben, welche es ihnen möglich machen, in wenigen Minuten zu entscheiden, ob ein Flussspath ⊕-haltig sei oder nicht. Zu diesem Behufe reibe man einige Grammen des zu prüfenden Minerals mit etwa 10 Grm. Wasser einige Minuten lang lebhaft zusammen, filtrire die Flüssigkeit vom Spathe ab, theile dieselbe in zwei Hälften, füge zu der Einen mehrere Tropfen verdünnten Jodkaliumkleister und dann einen oder zwei Tropfen verdünnter Eisenvitriollösung.

Bläut sich dieses Gemisch sofort, so lässt sich schon mit grosser Wahrscheinlichkeit auf die ⊕-haltigkeit des Minerals schliessen. Versetzt man die andere Hälfte der Flüssigkeit mit einer kleinen Menge des bräunlichen, aus verdünnter Kaliumeisencyanid- und Eisenoxydsalzlösung bestehenden Gemisches und tritt bald eine Bläuung dieses Gemenges ein, so ist nicht im geringsten daran zu zweifeln, dass der untersuchte Spath ⊕haltig sei. Auf diese Weise lassen sich noch ausnehmend kleine Mengen Antozons nachweisen.

Bei Späthen, welche durch ⊕-reichthum demjenigen von Wölsendorf gleichen sollten, lässt sich der ⊕-gehalt noch rascher ermitteln. Man lege in ein Achatschälchen ein erbsengrosses Stückchen solchen Spathes, darauf ein Blättchen Filtrirpapier, auf dieses einen Streifen trocknes Ozonpapier und zerdrücke rasch mit einem Pistille das Mineral. Sind darin einigermaassen merkliche Mengen von ⊕ enthalten, so wird der Theil des Reagenspapieres,

---

*) Wie mir scheint, dürfte es passend sein, den ⊕-haltigen von dem gewöhnlichen Flussspathe durch einen eigenen Namen zu unterscheiden, was füglich durch das Wort „Antozonit“ geschehen könnte.

welcher dem zerdrückten Spath am nächsten gelegen, deutlich gebräunt und beim Befeuchten mit Wasser stark gebläut.

Diese Reaction beruht auf einer oxydirenden Wirkung des Minerals; nun vermag aber auch der positiv-active Sauerstoff reducirende Wirkungen hervorzubringen, wie diess bereits in dem voranstehenden Aufsatze bemerkt worden ist. Um in einfachster Weise auch durch eine solche Reaction sich von der Anwesenheit des Antozons im Mineral zu überzeugen, wende man anstatt des Jodkaliumstärkepapieres einen mit verdünnter Kaliumeisencyanid- und Eisenoxydsalzlösung getränkten Streifen weisses Filtrirpapier an und verfahre im Uebrigen wie vorhin angegeben. Im Fall der Spath eine merkliche Menge Antozon enthält, wird das besagte Reagenspapier rasch gebläut, in Folge der Bildung von Berlinerblau, und ich brauche kaum zu sagen, dass der Wölsendorfer Flussspath diese so charakteristische Reaction in augenfälligster Weise hervorzubringen vermag.

Dass das Vorkommen freien Antozons im Wölsendorfer Flussspath ungleich interessanter sei als dasjenige eines Hypochlorites diess wäre, springt in die Augen, und Herr Schafhäutl hat jedenfalls wesentlich zur Entdeckung dieser ausserordentlichen Thatsache dadurch beigetragen, dass er früh schon und wiederholt auf das so ungewöhnliche Mineral die wissenschaftliche Welt aufmerksam machte und das geeignete Material zur genauen Untersuchung mir in die Hände gab. Aber auch der Schrötter'schen Arbeit, obwohl sie nicht ganz das Richtige getroffen, kommt das Verdienst zu nachgewiesen zu haben, dass der Geruch und die oxydirenden Wirkungen des Wölsendorfer Flussspathes nicht von Kalkhypochlorit, sondern von activem Sauerstoff herrühren, der nun freilich nicht als das eigentliche Ozon, sondern als dessen Gegenfüssler sich herausgestellt hat.

Schliesslich erlaube ich mir, der Academie noch den Wunsch auszudrücken, sie möchte gewogenst dafür Sorge tragen, dass sobald als möglich grössere Mengen des Wölsendorfer Flussspathes zu ihrer Verfügung gestellt

und am Fundorte des so höchlich interessanten Minerals die geologischen, mineralogischen und chemischen Verhältnisse jener Oertlichkeit von sachverständigen Männern auf das Genaueste untersucht werden. Dass diess bald geschehe, ist im Interesse der Wissenschaft sehr zu wünschen; auch zweifle ich keinen Augenblick daran, dass eine derartige Untersuchung die darauf verwendete Mühe reichlichst belohnen werde; denn an den Flussspath von Wölsendorf knüpfen sich nach meinem Dafürhalten Fragen, deren Beantwortung für die theoretische Chemie eine hohe Bedeutung hat.

VII.
Bemerkungen über das Dianium.

Von
R. Hermann.

In diesem Journal, LXXIX, 291, findet sich ein Aufsatz von v. Kobell über das Verhalten der Hydrate der Säuren verschiedener Niob-Mineralien beim Kochen mit Salzsäure und Zinnfolie. Obgleich sich auf diese Reactionen meiner Ansicht nach keineswegs die Annahme der Existenz eines neuen Metalls, des Dianiums, gründen lässt; so sind sie doch besonders desshalb interessant, weil sie den so hartnäckig bestrittenen Tantalsäuregehalt des Columbits von Bodenmais bestätigen.

v. Kobell schmolz 1,5 Grm. der Mineralien mit 12 Grm. Kalihydrat, laugte aus, fällte das Filtrat mit Salzsäure und Ammoniak, schüttelte den sedimentirten Niederschlag mit Aetzammoniak, machte einen Trichter von Stanniol von 1 Zoll Seitenlänge, füllte denselben mit dem feuchten Hydrate der Säuren und kochte dieselben mit dem Stanniole und 1 Cub.-Z. Salzsäure von 1,14 spec. Gew. in einer Porcellanschale 3 Minuten lang. Hierbei zeigten sich folgende Erscheinungen:

1) Die Säuren des finnischen Tantalits und des Columbits von Bodenmais färbten die Flüssigkeit bläulich;

auf Zusatz von ½ C.-Zoll Wasser in ein Glas gegossen, zeigte sich die Farbe bald verschwindend, das Präcipitat senkte sich ungelöst; beim Filtriren ging die Flüssigkeit farblos durchs Filter; das anfänglich bläulich gefärbte Präcipitat wurde durch mehr aufgegossenes Wasser schnell weiss.

2) Die Säure eines finnischen Columbits (Dianits), des Euxenits, Aeschynits und Samarskits lösten sich beim Kochen mit Salzsäure und Stanniol in 2—3 Minuten zu einer dunkelblauen trüben Flüssigkeit, welche mit ½ Cub.-Z. Wasser verdünnt vollkommen klar mit tief saphirblauer Farbe erschien und ebenso gefärbt filtrirte.

Was nun die Erklärung dieses verschiedenen Verhaltens anbelangt, so ist dieselbe bisher von zwei verschiedenen Standpunkten aus versucht worden, zu denen ich noch einen dritten hinzufügen werde.

H. Rose nimmt an, dass sowohl im Columbit von Bodenmais, als auch im Samarskit, so wie überhaupt in allen bisher untersuchten Mineralien, in denen Niobium vorkommt, dasselbe nur in Form von niobiger Säure (Unterniobsäure) enthalten sei und betrachtet die von mehreren Seiten nachgewiesenen Abweichungen in den Eigenschaften der abgeschiedenen Säuren als eine Folge von Verunreinigung durch fremdartige Beimengungen.

v. Kobell dagegen glaubt, dass das oben erwähnte verschiedene Verhalten der tantalähnlichen Säuren durch ein eigenthümliches Metall, das Dianium, bewirkt werde. Er ist der Ansicht, dass der Columbit von Bodenmais niobige Säure enthalte, und dass desshalb diese Säure mit Salzsäure und Zinn keine blaue Lösung gebe, während die anderen Mineralien Diansäure enthalten sollen, der diese Eigenschaft zukomme.

Was endlich meine Ansicht anlangt, so lässt sich dieselbe in folgende Sätze zusammenfassen:

1) In den Niob-Mineralien findet sich niemals reine niobige Säure; sie ist stets mit verschiedenen Mengen Niobsäure gemischt. Es lässt sich diess aus dem verschiedenen Löthrohrverhalten, aus den verschiedenen spec. Gew., aus der verschiedenen Löslichkeit ihrer Hydrate beim Kochen mit Salzsäure von 1,10 spec. Gew. und aus der ver-

schiedenen Zusammensetzung der Natronsalze, die mit aus verschiedenen Mineralien abgeschiedenen Säuren dargestellt worden waren, nachweisen.

Im Aeschynit findet sich, neben Titansäure, eine Säure, die aus $\ddot{\bar{N}}b\ddot{N}b$ besteht und ein mittleres spec. Gew. von 4,18 hat. Sie scheint identisch zu sein mit der von v. Nordenskjöld beschriebenen Säure aus dem Euxenit, deren spec. Gew. zwischen 4,18 und 4,33 schwankte.

Im Samarskit ist eine Säure enthalten mit dem spec. Gew. von 4,91. Sie besteht aus $\ddot{\bar{N}}b_2\ddot{N}b$.

Der Columbit von Middletown enthält eine Säure mit dem spec. Gew. 5,10. Sie besteht vorwaltend aus niobiger Säure.

2) Im Columbit von Bodenmais ist eine Säure enthalten mit dem spec. Gew. 5.71. Dieselbe enthält neben den Säuren des Niobiums noch eine grosse Menge Tantalsäure. Man kann dieselbe abscheiden, wenn man eine Quantität lufttocknen A-Sulphats, welche 20 Gran wasserfreie Säure enthält, mit 240 Gran Aetznatronlauge, mit einem Gehalte von 10 p.C. Natronhydrat, einmal aufkocht, hierauf 7 Unzen Wasser zusetzt und wieder zum Kochen bringt. Hierbei bilden die Säuren des Niobiums Natronsalze, die sich in dem kochenden Wasser vollständig lösen, während der grösste Theil der Tantalsäure ungelöst bleibt. Um alle Tantalsäure abzuscheiden, muss man die in der Natronlauge gelösten Säuren wieder durch Salzsäure und Ammoniak fällen, durch Schmelzen mit saurem schwefelsauren Kali und Auswaschen wieder in A-Sulphate verwandeln und dieselben nochmals mit Natronlauge, wie vorstehend beschrieben, behandeln. Diese Operationen müssen 3—4 Mal wiederholt werden und zwar so oft als sich noch dadurch Tantalsäure abscheiden lässt. — Bei der quantitativen Scheidung ergab sich, dass die Säure des Columbits von Bodenmais zusammengesetzt war, aus:

Tantalsäure	31,17
Niobige Säure	59,58
Niobsäure	9,25
	100,00

Die Säure des Columbits von Bodenmais unterscheidet

sich daher sehr wesentlich von den Säuren aus anderen Niob-Mineralien dadurch, dass ihr eine grosse Menge Tantalsäure beigemengt ist. Da sich nun nach v. Kobell's Versuchen das Hydrat der Tantalsäure beim Kochen mit Salzsäure und Zinnfolie ganz anders verhält, als die aus dem Euxenit, Samarskit und Aeschynit abgeschiedenen Säuren; die Säure des Columbits von Bodenmais dagegen ein ganz ähnliches Verhalten zeigte wie die Tantalsäure, so wurde schon hieraus klar, dass das eigenthümliche Verhalten der Säure des Columbits von Bodenmais seinen Grund in der beigemengten Tantalsäure haben dürfte.

Um übrigens in dieser Beziehung keinen Zweifel übrig zu lassen, so habe ich die Versuche v. Kobell's mit den Säuren aus dem Samarskit, Columbit von Middletown und Columbit von Bodenmais wiederholt, und dabei das Verfahren nur in so fern abgeändert, als das Kochen nicht in einer Porcellanschale, sondern, um die Einwirkung der Luft besser auszuschliessen, in gläsernen Probecylindern und mit Salzsäure von 1,16 spec. Gew. vorgenommen wurde. Dabei gab die Säure des Samarskits und des Columbits von Middletown eine intensiv blau gefärbte Lösung. Die Lösung der Säure des Columbits von Bodenmais dagegen zeigte keine Spur von blauer Färbung. Die Flüssigkeit hatte eine röthliche Farbe und setzte beim Erkalten eine grosse Menge stark glänzender silberweisser Schuppen einer eigenthümlichen Verbindung ab, die viel Zinnchlorür enthielt und die ich gelegentlich näher untersuchen werde.

Aus einer anderen Probe von Säuren aus Columbit von Bodenmais wurde die Tantalsäure nach der oben angegebenen Methode abgeschieden und hierauf das Hydrat mit Salzsäure und Zinnfolie gekocht. Jetzt entstand auch mit der Säure des Columbits von Bodenmais eine eben so intensiv blau gefärbte Lösung, wie mit der Säure des Samarskits und Columbits von Middletown.

Es ist also klar, dass das verschiedene Verhalten der Säure des Columbits von Bodenmais, im Vergleich zu den in anderen Niob-Mineralien enthaltenen Säuren, durch ihren grossen Gehalt an Tantalsäure bewirkt wurde.

VIII.
Notiz über die mineralischen Dianate.

Von

Fr. v. Kobell.

Ich habe nun auch im *Polykras*, *Tyrit* und *Fergusonit* die Diansäure aufgefunden, sie verhielt sich vollkommen gleich mit der aus dem früher untersuchten Dianit, Euxenit, Samarskit und Aeschynit. Man ersieht daraus, dass die sämmtlichen Analysen der bisherigen Tantalate und Niobate einer Revision bedürfen, die ich gern, so weit mir Material zu Gebote steht, durchführen werde. Zu den gegenwärtigen Arbeiten bezog ich die Proben von Dr. **Bondy** in Dresden. Ich konnte an den Bruchstücken der Polykraskrystalle einige charakteristische Winkel messen, und das Löthrohrverhalten bezeichnete den Tyrit und Fergusonit. Dabei mache ich aufmerksam, dass unter den Bruchstücken des Tyrits welche vorkamen, die sich dem Fergusonit sehr ähnlich verhielten, unschmelzbar waren und eine schmutzig schwefelgelbe Farbe annahmen, andere dagegen zeigten wohl auch theilweise die gelbe Farbe nach dem Glühen, aber an einigen Stellen waren sie zu einem bräunlichen oder bräunlichschwarzen Glase geschmolzen. Es scheinen daher zweierlei Mineralien unter dem Tyrit zu stecken.

IX.

Ueber den Einfluss einiger Mineralsäuren auf die Löslichkeit der arsenigen Säure in Wasser.

Von

E. Bacaloglo.

Die Arsensäure wird bekanntlich durch Oxydiren der arsenigen Säure mittelst Salpetersäure, Eindampfen zur Trockne und Ausziehen mit kaltem Wasser dargestellt. Als ich vor einiger Zeit dieses Verfahren im Laboratorium des Herrn Prof. Erdmann, zur Gewinnung reiner Arsensäure anwandte, stellte dieser die Frage auf, ob nicht die in der trocknen Masse vorhandene arsenige Säure beim Ausziehen mit Wasser unter dem Einflusse der Arsensäure ganz oder theilweise in die Lösung übergehen könne, wodurch ich zu den hier mitgetheilten Versuchen veranlasst wurde.

Um bei den so abweichenden Angaben über die Löslichkeit der arsenigen Säure in Wasser einen Anhaltepunkt zur Vergleichung dieser Löslichkeit mit der in Lösungen von Arsensäure zu gewinnen, hielt ich es für nöthig, zu gleicher Zeit auch einige Versuche über die Löslichkeit der arsenigen Säure in Wasser zu machen, welche zu folgenden Resultaten führten. Die angewandte arsenige Säure wurde durch Auskrystallisiren aus wässrigen oder salzsauren Lösungen erhalten.

1) Eine *kalt* gesättigte, wässrige Lösung, zehn Monate lang mit überschüssiger arseniger Säure, bei einer Temperatur zwischen 10 und 20° C. in Berührung erhalten, enthielt 1,2 p.C. arsenige Säure.

2) Eine *heiss* gesättigte Lösung arseniger Säure enthielt zwei Tage nach dem Sättigen, bei 25° C., 2,25 p.C., als Mittel aus drei Versuchen (2,32; 2,25; 2,18).

3) Aus einer zweiten gleichfalls heiss gesättigten Lösung ergab sich als Mittel aus mehreren Versuchen der Gehalt an arseniger Säure = 2,3 p.C.

4) Bei zwei anderen Lösungen ergab sich der Procentgehalt an arseniger Säure gleich 2,3 und 2,5 p.C.

5) In einer Lösung, welche Spuren von Salzsäure enthielt, waren 3,8 p.C. arsenige Säure.

6) Eine heiss gesättigte Lösung porcellanartiger, arseniger Säure enthielt 4 Tage nach dem Sättigen, bei 24° C., 2,4 p.C. AsO_3; nach 82 Tagen, bei 14° C., 1,5 p.C. AsO_3; nach 4 Monaten, bei 12° C., 1,3 p.C. AsO_3; so dass, nach langem Stehen und durch Erniedrigung der Temperatur, der Gehalt an arseniger Säure sich immer mehr dem nähert, welcher einer kalt gesättigten Lösung entspricht.

Zur Bestimmung der von einer Arsensäurelösung aufgenommenen Menge arseniger Säure kann man nach verschiedenen Methoden verfahren. Eine der einfachsten ist folgende: Man sättigt eine beliebige Arsensäurelösung mit arseniger Säure, bestimmt in einer gewogenen Menge der so erhaltenen Lösung das Gewicht von $AsO_5 + AsO_3$, behandelt eine zweite Portion mit Salpetersäure und bestimmt darin den sämmtlichen Arsengehalt als Arsensäure; dadurch wird zu gleicher Zeit die Concentration der angewandten Arsensäurelösung erhalten. Indessen werden bei dieser Methode die Fehler der Analyse im Verhältniss von 16 : 99 oder 1 : 6 vergrössert, da die arsenige Säure aus der Differenz des Sauerstoffes berechnet wird.

Ich bestimmte in der gesättigten Lösung den Gehalt an arseniger und Arsensäure in folgender Weise: Ein Kolben wurde zuerst leer, dann mit überschüssiger arseniger Säure und endlich nach Zusatz einer Arsensäurelösung von bekannter Concentration gewogen; darauf wurde zu der Lösung, wenn nöthig, Wasser zugesetzt und dieselbe so lange im Sieden erhalten, bis sie annähernd das Gewicht angenommen hatte, welches der in jedem Versuche gewünschten Concentration entsprach. Nach dem Erkalten musste natürlich eine Ausscheidung von krystallisirter arseniger Säure stattfinden. Dann wurde

der Kolben sammt Inhalt gewogen, gut verschlossen und nach mehreren Tagen Proben von der Lösung genommen zur Bestimmung der $AsO_5 + AsO_3$ durch Trocknen bei 100—110° C. Folgendes Schema giebt eine Uebersicht der Rechnungen beim ersten Versuche.

	Grm.	Differenz.	
Kolben	= 14,8495		
		7,7065 =	der angewandten AsO_3.
$K + AsO_3$	= 22,4560		
$K + AsO_3 + AsO_5$-Lösung (vor dem Kochen)		28,2350 =	d. Arsensäurelös.
	= 50,6910		
$K + AsO_3$ + Lösung + Wasser (nach dem Kochen)		11,1830 =	d. zugesetzten Wasser.
	= 61,8740		

Die 28,235 Grm. Arsensäurelösung enthalten 61,3 p.C. oder 17,308 Grm. Arsensäure und 10,927 Wasser, so dass die Arsensäurelösung, welche nach dem Kochen 28,235 + 11,183 = 39,418 betrug, 17,308 oder 43,9 p.C. Arsensäure enthielt.

Nach drei Tagen, während welchen die Temperatur zwischen 20 und 26° C. schwankte, wurden mehrere Portionen genommen und als Mittel gefunden der Procentgehalt an $AsO_5 + AsO_3 = 47,7$. Daraus berechnet man die Menge der arsenigen Säure x, welche 100 Th. Arsensäurelösung entspricht, durch folgende einfache Proportion:

$$43,9 + x : 56,1 = 47,7 : 52,3,$$

woraus

$$43,9 + x = \frac{561}{523} 47,7 = 51,1,$$

$$x = 51,1 - 43,9 = 7,2;$$

also lösten 100 Th. dieser 43,9procentigen Arsensäurelösung 7,2 Th. arsenige Säure. In diesem wie auch in den folgenden Versuchen wurde krystallisirte, durch Subliміren erhaltene arsenige Säure angewendet.

Zu einem zweiten Versuche diente eine 25procentige Arsensäurelösung. Die gesättigte Lösung enthielt 28,2 p.C. $AsO_5 + AsO_3$, woraus:

$$25 + x : 75 = 28,2 : 71,8$$

und

$$x = \frac{750}{718} 28,2 - 25 = 4,4;$$

d. i. 100 Th. einer 25procentigen Lösung lösten 4,4 Th. arseniger Säure.

Zwei spätere Versuche, in welchen die gesättigten Lösungen 12 Tage nach dem Sättigen und bei einer mittleren Temperatur von 20° C. angewandt wurden, gaben folgende Zahlen:

I. 100 Th. einer 43,8procentigen Arsensäurelösung lösten 4,1 Th. AsO_3.

II. 100 Th. einer 13,5procentigen Arsensäurelösung lösten 1,4 Th. AsO_3.

In einem fünften Versuche entsprachen 100 Th. einer 27procentigen Arsensäurelösung nur 1,2 Th. AsO_3; indessen war die Temperatur inzwischen auf —6° C. gesunken, welcher Umstand das Resultat wohl beeinträchtigen könnte.

Aus den oben angeführten vier Versuchen scheint das Gesetz zu folgen, dass die Mengen arseniger Säure, welche von verschiedenen Arsensäurelösungen aufgenommen werden, annähernd proportional dem Concentrationsgrad dieser letzteren sind. Diess Resultat wird indess durch folgende gleichzeitig und unter denselben Bedingungen angestellte Versuche nicht bestätigt, wobei jedoch der Umstand zu beachten ist, dass die Temperatur des Ortes, wo die Lösungen nach dem Sättigen aufbewahrt wurden, eine beständig niedrige war, etwa 8—10° C.

Zu diesen Versuchen diente eine Arsensäurelösung, welche 63,75 p.C. Arsensäure enthielt und durch Zusatz von angemessenen Mengen Wasser auf verschiedene Concentrationen gebracht wurde. Die Gewichte der angewendeten Substanzen sind folgende:

	I.	II.	III.
Arsenige Säure	7,408	6,792	6,902
Arsensäurelösung	46,971	34,638	27,306
Zugesetztes Wasser; dessen Gew. nach dem Kochen bestimmt	18,422	33,873	56,296
Arsensäuregehalt in Procenten	45,8	32,2	20,8

13 Tage nach dem Sättigen wurden diese Lösungen analysirt und folgende Procentgehalte an $AsO_5 + AsO_3$ gefunden, den drei Lösungen entsprechend:

I.	II.	III.
47,3	33,9	22,4

Daraus lassen sich die entsprechenden Mengen arseniger Säure x, y, z folgendermaassen berechnen:

$$\begin{aligned} \text{I.}\quad & 45{,}8 + x : 54{,}2 = 47{,}3 : 52{,}7, \\ \text{II.}\quad & 32{,}2 + y : 67{,}8 = 33{,}9 : 66{,}1, \\ \text{III.}\quad & 20{,}8 + z : 79{,}2 = 22{,}4 : 77{,}6, \end{aligned}$$

woraus

$$x = 2{,}9;\ y = 2{,}6;\ z = 2{,}1;$$

also lösen:

I. 100 Th. einer 45,8procentigen Arsensäurelösung 2,9 Th. AsO_3.

II. 100 Th. einer 32,2procentigen Arsensäurelösung 2,6 Th. AsO_3.

III. 100 Th. einer 20,8procentigen Arsensäurelösung 2,1 Th. AsO_3.

23 Tage nach dem Sättigen enthielten die drei Lösungen fast dieselbe Menge arseniger Säure, nämlich die Lösungen I. und II. 1,9 Th., Lösung III. 1,8 Th. AsO_3, entsprechend 100 Th. Arsensäurelösung.

Es scheint nach diesen Versuchen, dass der Einfluss der Arsensäure auf die Löslichkeit der arsenigen Säure, welcher bei einer höheren Temperatur und kurz nach dem Sättigen nicht unbedeutend ist, nach längerer Zeit und namentlich durch Erniedrigung der Temperatur eine Abnahme erleidet, welche dahin wirkt, dass die von verschiedenen concentrirten Arsensäurelösungen aufgenommenen Mengen arseniger Säure sich ausgleichen. Die Löslichkeit der arsenigen Säure in Arsensäurelösung könnte demgemäss als eine dreigliedrige Function der Temperatur t, der Zeit z und des Concentrationsgrades c der Arsensäurelösungen gedacht werden, worin das letzte, der Concentration c proportionale Glied so beschaffen ist, dass es für kleine t oder für grosse z verschwindend klein wird, so dass in diesen Fällen die Löslichkeit der arsenigen Säure unabhängig von der Concentration der Arsensäurelösung bleibt. Die beiden ersten der Temperatur t und der Zeit z entsprechen-

den Glieder sind von c unabhängig und wachsen, das erste mit zunehmenden Werthen von t, das zweite mit abnehmenden Werthen von z.

Auch andere nicht oxydirend wirkende Säuren erhöhen die Löslichkeit der arsenigen Säure in Wasser, so z. B. Phosphorsäure, Schwefelsäure, deren Einfluss ich zu bestimmen versuchte. Einige der gefundenen Resultate sind folgende:

Zwei Phosphorsäurelösungen von verschiedener Concentration wurden mit arseniger Säure gesättigt, ganz in derselben Weise wie die arsensauren Lösungen. 13 Tage später wurde in den gesättigten Lösungen die Phosphorsäure als pyrophosphorsaure Magnesia bestimmt und daraus die arsenige Säure berechnet. Die Phosphorsäurelösungen enthielten resp. 28,5 und 19,5 p.C. wasserfreie Phosphorsäure. In den mit arseniger Säure gesättigten Lösungen war der Gehalt an Phosphorsäure resp. 26,8 und 18,6 p.C. Daraus berechnet man die entsprechenden Mengen arseniger Säure x und y folgendermaassen:

$$\text{I. } 28{,}5 : 71{,}5 + x = 26{,}8 : 73{,}2;$$
$$\text{II. } 19{,}5 : 80{,}5 + y = 18{,}6 : 81{,}4;$$

woraus

$$x = 6{,}3;\ y = 4{,}8;$$

also lösen

I. 100 Th. einer 28,5procentigen Phosphorsäurelösung = 6,3 Th. AsO_3.

II. 100 Th. einer 19,5procentigen Phosphorsäurelösung = 4,8 Th. AsO_3.

Die aufgelösten Mengen arseniger Säure sind nahezu proportional dem Concentrationsgrade der phosphorsauren Lösungen.

23 Tage nach dem Sättigen wurde nochmals die Phosphorsäure bestimmt und es ergab sich, dass bei Lösungen fast genau dieselben Mengen arseniger Säu enthielten wie oben.

Zwei analoge Versuche mit verdünnter Schwefelsäure gaben folgende Zahlen:

I. 100 Th. einer 43,6procentigen Schwefelsäure lösten 4,3 Th. AsO_3.

II. 100 Th. einer 14,8procentigen Schwefelsäure lösten 2,1 Th. AsO_3.

Bei den Versuchen mit Phosphor- und Schwefelsäure konnte noch die directe Bestimmung der arsenigen Säure durch Fällen mit Schwefelwasserstoff als Controle benutzt werden.

X.
Ist Ammoniak ein normaler Harnbestandtheil?

Von

Dr. C. Neubauer.

In der Würzburger medicinischen Zeitschrift, Band I, p. 146, befindet sich unter dem obigen Titel ein Aufsatz von Prof. Bamberger, worin derselbe nachzuweisen sucht, dass die in letzterer Zeit von Heintz, Boussingault, de Vry und mir gemachten Angaben über den Gehalt des normalen Harns an Ammoniaksalzen wahrscheinlich auf Irrthümern beruhten. Obgleich nun in einem normalen Harn wohl nur von gebundenem Ammon die Rede sein kann, so scheint Herr Prof. Bamberger uns doch in einem anderen Sinne verstanden zu haben, denn alle seine Versuche laufen darauf hinaus, freies Ammoniak im normalen, also sauer reagirenden Harn nachzuweisen. Zu diesem Zweck werden 100—500 C.C. Urin in einem Kolben gekocht und das Destillat theils mit Platinchlorid, theils mit Hämatoxylin auf Ammoniak, freilich immer mit negativem Resultat, geprüft. Durch diesen Versuch — sagt Bamberger — glaube ich mich mit voller Sicherheit davon überzeugt zu haben, dass Ammoniak im normalen Harn auch nicht einmal spurenweise vorhanden sein kann, viel weniger in solchen Mengen wie Neubauer es gefunden zu haben behauptet. Da nun

Platinchlorid, einer ammoniakhaltigen Laboratoriums-Luft ausgesetzt, nach einiger Zeit Krystalle von Ammoniumplatinchlorid zeigte, so glaubt Bamberger, dass das von mir gefundene Ammoniak nicht dem Harn ursprünglich angehörte, sondern ebenfalls aus der Laboratoriums-Luft aufgenommen sei. Obgleich von einer Ammoniakaufnahme aus der Luft unter einer kleinen mit Quecksilber abgesperrten Glocke wohl nicht gut die Rede sein kann, so ist doch namentlich weiter zu beachten, dass der von Bamberger eingeschlagene Weg, einfaches Kochen des normalen also sauren Urins, schlechterdings nicht die Abwesenheit von Ammonsalzen, wovon doch hier nur die Rede sein kann, beweist. Die Angaben von Heintz, Boussingault, de Vry und mir sind mithin durch obige Versuche wohl nichts weniger als widerlegt.

Der von Bamberger eingeschlagene Weg, einfaches Kochen von normalem Harn und Prüfung des Destillats, hätte ihn leicht zu einem scheinbaren Ammoniakgehalt führen können, denn schon Lehmann hat vor Jahren darauf aufmerksam gemacht, dass normaler saurer Harn nach längerem Kochen leicht ein ammoniakalisches Destillat liefert. Ich habe dieselbe Beobachtung vielfach gemacht und durch directe Versuche mich von der Richtigkeit des hierfür von Lehmann angegebenen Grundes überzeugt. In der Siedhitze wirkt nach Lehmann das saure phosphorsaure Natron zerlegend auf den Harnstoff unter Ammoniakentbindung ein, es entsteht zuerst phosphorsaures Natronammon, eine Verbindung, die aber schon bei 100° C. unter Ammoniakentwickelung sich zerlegt. Es geht daher bei einer gewissen Concentration der Flüssigkeit ein ammoniakalisches Destillat über, während der Rückstand in der Retorte saurer wie zuvor reagirt. (Lehmann, physiolog. Chemie, Bd. II, p. 377.)

Ich habe zum Ueberfluss noch einmal einige Bestimmungen ausgeführt, die mir dasselbe Resultat wie früher gegeben haben, habe aber, um auch den weiteren Einwurf zu beseitigen, meine Apparate nicht im Laboratorium, sondern in einem physikalischen Saale aufgestellt. Die Methode die ich benutzte, war dieselbe wie früher:

Unter einer Glasglocke, die mit Quecksilber gesperrt war, wurden in einem flachen Gefäss 20 C.C. ganz frischer zuvor filtrirter Harn mit Kalkmilch in der Kälte zusammengebracht und das entbundene Ammoniak einmal mit titrirter Schwefelsäure, in einem zweiten Apparat mit Salzsäure deren Reinheit gesichert, aufgefangen. Durch Zurücktitriren der nicht gesättigten Schwefelsäure wurde die Menge des entbundenen Ammoniaks bestimmt; die Salzsäure lieferte nach dem Verdunsten den reinsten Salmiak.

Jede Probe blieb 48 Stunden in dem Apparat. — Es wurden folgende Resultate erhalten:

Urin	NH_3.	NH_4Cl.
vom Vormittag	0,034 p.C.	0,106 p.C.
vom Nachmittag	0,0425 „	0,134 „
v. d. Nacht	0,068 „	0,214 „

Nach Beendigung dieser Bestimmungen wurden sämmtliche Proben mit neuen Säuremengen noch einmal 24 Stunden in den Apparat gebracht, allein bei keiner war eine weitere Sättigung der Schwefelsäure zu finden. Alle diese Urine wurden unmittelbar nach der Entleerung filtrirt und befanden sich nach kurzer Zeit unter der Glocke. — Von denselben Urinmengen wurden zur weiteren Prüfung etwa 100 C.C. in einem Kolben mit wenig Kalkmilch *in der Kälte* versetzt und der Kolben darauf mit einem Kork, an dem ein befeuchtetes Stück Curcumapapier befestigt war, vorsichtig verschlossen. Schon nach wenigen Secunden bräunte sich bei allen diesen und vielen anderen Proben das Curcumapapier intensiv.

Man kann mir jetzt entgegnen: „der Aetzkalk zersetzt auch schon in der Kälte einen oder den anderen Harnbestandtheil unter Ammoniakentbindung", und da ist allerdings zuerst an den Harnstoff zu denken. Allein chemisch reiner Harnstoff wird durch Kalkmilch in der Kälte nicht zersetzt, wovon ich mich schon früher und auch jetzt wieder überzeugt habe. Eine ziemlich concentrirte Lösung von reinem Harnstoff wurde mit Kalkmilch versetzt und 48 Stunden neben Schwefelsäure unter der Glocke der Ruhe überlassen. Allein nach Ablauf dieser Zeit hatte die Säure auch nicht die geringste Abnahme erlitten; 10 C.C.

derselben verlangten vor und nach dem Versuche genau 10,2 C.C. Natronlauge zur Sättigung. So können es die Farb- und Extractivstoffe sein! — aber auch darüber habe ich schon in meiner ersten Abhandlung Versuche angeführt, die mir jetzt bei der Wiederholung dasselbe Resultat lieferten.

Von einem concentrirten Nachtharn wurden 15 C.C. gleich nach dem Erkalten in den Apparat gebracht. Eine grössere Menge desselben Urins wurde zu gleichem Volum mit einer Mischung von Bleizuckerlösung und Bleiessig versetzt, filtrirt, und von dem Filtrat 30 C.C., entsprechend 15 C.C. Harn, in einen zweiten Apparat gebracht. Nach 48 Stunden hatten beide Proben eine gleiche Menge Ammoniak entwickelt; der Harn enthielt 0,113 p.C. NH_3, entsprechend 0,35 p.C. NH_4Cl. — Als eine grössere Menge des mit Bleilösung ausgefällten Urins in einem Kolben mit Kalkmilch versetzt wurde, bräunte sich Curcumapapier in der Luft des Kolbens nach wenigen Secunden intensiv. Woher kommt nun hier das durch Kalkmilch in der Kälte entbundene Ammoniak? Der Harnstoff wird durch Kalkmilch in der Kälte nicht zersetzt, die Farb- und Extractivstoffe sind durch Blei entfernt? *So lange also im normalen mit Bleizuckerlösung und Bleiessig ausgefällten Harn kein Körper entdeckt wird, der durch Kalkmilch in der Kälte in wenigen Secunden unter Ammoniakentbindung zersetzt wird, so lange müssen wir uns von dem Gehalt des normalen, frisch entleerten Urins an Ammoniaksalzen für überzeugt halten.*

Und warum sollte auch der normale Urin keine Ammonsalze enthalten? Salmiak geht, wie ich früher schon gezeigt habe, schnell in den Urin über. Im Magensaft, sagt Lehmann (Handbuch der physiol. Chemie, 2. Aufl. p. 200), sind geringe Mengen von Salmiak mit Genauigkeit nachgewiesen. Wo kommt dieser Salmiak her und wo bleibt derselbe? Es unterliegt ferner wohl keinem Zweifel, dass wir mit manchen Nahrungsmitteln, namentlich eingemachten, gegohrenen, so z. B. Sauerkraut, Käse, Bohnen, Häringen etc., immer geringe Mengen von Ammonsalzen dem Organismus zuführen, die dann sicherlich mit dem Harn wieder entleert werden. So kann man sich

z. B. von dem Gehalt an Ammonsalzen im Sauerkraut leicht überzeugen, wenn man dasselbe mit Kalkmilch in einem Kolben kalt mischt und mit Curcumapapier prüft; es wird gar bald Bräunung eintreten.

Die pathologische Bedeutung eines ammoniakalisch entleerten Urins möchte daher wohl nicht durch das normale Vorkommen von Ammonsalzen im sauren Urin von ihrer Wichtigkeit verlieren, aber ebensowenig möchte ich dieser Thatsache eine besondere physiologische Wichtigkeit beilegen, da die Ammonsalze eines normalen, frisch mit saurer Reaction entleerten Urins wohl schwerlich von zersetztem Harnstoff abzuleiten sind.

Wiesbaden, den 26. April 1861.

XI.
Notizen.

1) *Leichte Darstellungsart des Xanthins und verwandter Stoffe aus thierischen Organen.*

Auf Grund der Beobachtung, dass Bleiessig das Xanthin nicht vollständig ausscheidet, hat Städeler (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXVI, 102) sich des essigsauren Quecksilberoxyds bedient, wodurch der gewünschte Erfolg gut erreicht wird. Xanthin, Hypoxanthin und Tyrosin werden gleichzeitig niedergeschlagen und man trennt sie dann auf bekannte Art. Zur Gewinnung dieser Stoffe verfährt man folgendermassen.

Die zerhackten und mit Glaspulver oder Sand zerriebenen thierischen Organe werden mit Weingeist zu dünnem Brei angerührt, erwärmt und abgepresst, dann noch mit Wasser von 50° digerirt, abgepresst und beide Auszüge vereinigt. Weitere Auskochung ist überflüssig.

Nach Entfernung des Weingeistes durch Destillation und Abfiltriren des Eiweisses concentrirt man die Flüssigkeit und fällt sie mit Bleiessig, dann das Filtrat mit essig-

em Quecksilberoxyd. Da in dem Bleiniederschlag un-
hr nur $\frac{1}{26}$ des vorhandenen Xanthins sich findet, so
wirft man ihn und benutzt nur den Quecksilbernieder-
lag. Dieser wird durch Schwefelwasserstoff zersetzt
d das Filtrat eingedampft, worauf Xanthin und Hypo-
anthin krystallisiren. Wird der Quecksilberniederschlag
icht vollständig ausgewaschen, so enthält er Kreatinin.

Die Ausbeute des auf diese Art gewonnenen Xanthins und Hypoxanthins (auch Guanins), welche der Verf. nicht von einander trennte, war aus Hundefleisch 0,025 p.C., aus Ochsenmuskel 0,0156 p.C., aus Ochsenleber 0,0113 p.C., aus Pancreas und Nieren weit weniger als aus der Leber und noch weniger aus der Milz. Speicheldrüsen, Halslymphdrüsen und Gehirn des Ochsen enthielten am allerwenigsten.

Aus dem Bleiniederschlage des Hundefleisches erhielt der Verf. auch ein wenig Inosit, und aus dem Filtrat vom Quecksilberniederschlage des Ochsenlendenmuskels eine ziemlich reiche Ausbeute an Kreatin.

---

2) *Triäthylphosphin und Jodoform.*

Diese beiden Körper wirken nach A. W. Hofman[illegible]n (Philos. Magaz. XIX. No. 129. p. 461) sehr stark auf einan[illegible]n-der und die Masse entzündet sich, wenn man nicht vo[illegible]r-sichtig das Jodoform in das Triäthylphosphin einträ[illegible]t. Das Product ist eine helle, gelbe, klebrige Masse, die b[illegible]ei Zusatz von Weingeist ein weisses Pulver wird. Dur[illegible]ch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heissem Alkohol, wo[illegible]in es nur wenig löslich ist, erhält man es rein von der Zusammensetzung $C_{38}H_{46}P_3J_3$, d. i. $3.C_{12}H_{15}P + C_2HJ_3$. Der Verf. betrachtet diesen Körper als das Jodid eines dreiatomigen Radicals, welches einer Triammoniumverbindung entspricht, also

$$\left.\left.\begin{matrix} C_2H \\ (C_4H_5)_3 \\ (C_4H_5)_3 \\ (C_4H_5)_3 \end{matrix}\right\} P_3 \right\} J_3$$

Das Salz ist leicht löslich in Wasser, unlöslich in Aether, und giebt mit Jodzink eine schwer lösliche $C_{38}H_{46}P_3J_3 + 3ZnJ$, mit Silbersalzen eine Reihe anderer Verbindungen, unter denen die salzsaure mit Platinchlorid aus Salzsäure gut krystallisirt $C_{38}H_{46}P_3Cl_3 + 3PtCl_2$.

Versucht man das correspondirende Oxyd darzustellen, so erhält man bei Zusatz von Silberoxyd zum Jodid zwar eine ausnehmend alkalische Lösung, aber in dieser ist eine andere Base enthalten. Denn nach Zusatz von Jodwasserstoff scheidet sich kein schwerlösliches Salz wieder aus, sondern beim Abdampfen bilden sich glänzende Krystalle des Jodids $C_{14}H_{18}PJ$, d. i.

$$\left.\begin{matrix} C_2H_3 \\ (C_4H_5) \\ (C_4H_5) \\ (C_4H_5) \end{matrix}\right\} PJ \text{ Methyltriäthylphosphoniumjodid.}$$

Auf gleiche Art bildet sich bei Absättigung mit Salzsäure und Zusatz von Platinchlorid die Verbindung $C_{14}H_{18}PCl + PtCl_2$. Ausser der zuletzt genannten Base entsteht noch Triäthylphosphoniumoxyd und die Zersetzung durch Silberoxyd geht daher nach folgendem Schema vor sich:

$$C_{38}H_{46}P_3J_3, 3\dot{A}g \text{ u. } 3\dot{H} = C_{14}H_{18}PO\dot{H}, 2.(C_{12}H_5PO_2) \text{ u. } 3AgJ.$$

Wendet man das Jodoform bei der Einwirkung auf das Triäthylphosphin im Ueberschuss an, so kommen andere Producte zum Vorschein.

Chloroform und Bromoform wirken wie Jodoform. Auch Allyltribromid bildet mit Triäthylphosphin eine krystallinische Verbindung. Am energischsten aber wirkt Chlorkohlenstoff, C_2Cl_4, auf dasselbe.

---

3) *Verbindung des salpetersauren Aethyloxyds mit Aldehyd.*

Wenn man nach G. Nadler (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXVI, 173) gleiche Aequivalente Salpeter und ätherschwefelsaures Kali, innig gemengt, über freiem Feuer destillirt, so entweichen anfangs rothe Dämpfe, dann geht eine grünlich gelbe saure Flüssigkeit über und zuletzt erscheinen wieder rothe Dämpfe.

[redacted]

Wird das Destillat mit Wasser gewaschen, über kohlensaurer Magnesia rectificirt, über Chlorcalcium getrocknet und wieder destillirt, se beginnt das Sieden bei 44°, aber das Thermometer steigt schnell auf 80° und fernerhin langsam auf 87°, wobei das Meiste übergeht. Das nochmals über Magnesiacarbonat rectificirte Destillat reagirte neutral, war farblos und leicht, flüssig, roch angenehm gewürzhaft und schmeckte süss. Sein Siedepunkt war zwischen 84—86° C. Spec. Gew. = 1,0451 bei 19° C. Angezündet brannte es mit violettem innern Kegel und grüngelbem Saum. Stark über den Siedepunkt erhitzt zersetzte es sich mit Explosion.

Die Analyse führte zu der Formel $C_{12}H_{14}N_2O_{14}$, in 100 Theilen

		berechnet
C	31,53	31,86
H	6,41	6,20
N	12,26	12,39
O	—	49,55.

Der Verf. nennt diese Verbindung *Acetoäthylnitrat* und betrachtet sie als aus $2(C_4H_5\ddot{O}\ddot{N}) + C_4H_4O_2$ bestehend.

In Wasser löst es sich nicht, mit Weingeist und Wasser gemischt und mit Silbernitrat und Ammoniak gekocht reducirt es Silber. In wässrigem Weingeist gelöst und mit einigen Tropfen starker Kalilauge in zugeschmolzenem Rohr auf 100° erhitzt, liefert es Salpeter und Aldehydharz.

Die Entstehung des Acetoäthylnitrats aus dem salpetersauren Aether erklärt sich auf folgende Weise:

$$3.C_4H_5\ddot{O}\ddot{N} = \dot{H}\dddot{N} + (2.(C_4H_5\ddot{O}\ddot{N}) + C_4H_4O_2).$$

Versucht man die entsprechende Amylverbindung auf analoge Art darzustellen, so erhält man fast nichts als salpetrigsaures Amyloxyd.

---

4) *Darstellung des Murexids.*

Unter den vielen Bereitungsmethoden dieses Farbstoffs hat auch Braun (*Chem. News No. 47. p. 232*) eine vorge-

schlagen, welche gute Resultate liefern soll. Sie besteht in der Verwerthung der Harnsäure des Guanos, welche ohne so starke Verunreinigung, als es sonst bei Verwendung dieses Materials zu geschehen pflegt, gewonnen wird. Das Verfahren ist kurz folgendes:

Guano wird nach Brooman zuerst mit Salzsäure ausgezogen, dann der Rückstand von je 1,12 Kilo Guano, gut ausgewaschen, mit 340 Liter Wasser und 4,48 Kilo Aetznatron in einem geräumigen Kessel gekocht. Nach 1 Stunde setzt man eine aus 1,12—1,68 Kilo bereitete Kalkmilch hinzu, wodurch die Extractivstoffe grösstentheils niedergeschlagen wurden, kocht noch ¼ Stunde und lässt dann klären. Die heisse überstehende abgezogene Flüssigkeit wird sofort mit Salzsäure übersättigt, wobei sich die Harnsäure, ein wenig gefärbt, als dichtes Pulver abscheidet. Es darf der Kalk nicht gleichzeitig mit dem Aetznatron zugesetzt werden, wie Bensch empfiehlt, sonst erleidet man Verlust an Harnsäure.

Die obige Operation wiederholt man mit geringeren Proportionen Aetznatron und Kalkmilch noch zweimal, um alle Harnsäure zu extrahiren. Der unlösliche Rückstand dient als Dünger.

Aus der nicht weiter als durch Auswaschen gereinigten Harnsäure wird das Murexid so bereitet: auf je 0,98 Kilo Säure nimmt man 1,187 Kilo Salpetersäure von 36° B., welche letztere in einem irdenen Gefäss sich befindet, und dieses wiederum schwimmt in dem kalten Wasser eines anderen. In die Salpetersäure trägt man allmählich in Portionen von je 35 Grm. die Harnsäure ein, sie auf die Oberfläche weit ausstreuend und darnach einrührend. Die bekannten Vorsichtsmaassregeln rücksichtlich der Temperaturübertretung sind einzuhalten; darum ist es auch nicht räthlich, mit grösseren als den oben angeführten Mengen Harnsäure auf einmal zu operiren.

Das nach dem Erkalten ausgeschiedene Alloxan, gemengt mit unzersetzter Harnsäure und Salpetersäure, wird in einem emaillirten Gusseisengefäss zuerst vorsichtig im Sandbade erwärmt, bis neue Einwirkung beginnt, dann

vom Feuer genommen, damit sich die Masse senke, und diess so oft wiederholt, bis nach neuem Erhitzen kein Steigen mehr eintritt. Dann steigert man die Temperatur bis 110° C. und trägt in das Product der Einwirkung von 2,38 Kilo Salpetersäure auf 1,96 Kilo Harnsäure 200 Grm. Ammoniakflüssigkeit von 24° B. und entfernt nach kurzer Zeit vom Feuer. Der Inhalt des Gefässes bildet schliesslich einen rothbraunen weichen Teig, ein Gemisch aus salpetersaurem Ammoniak, Murexid und Extractivmaterien, bekannt im Handel als Murexid *in paste.* Wird derselbe mit Wasser und verdünntem Ammoniak ausgewaschen, so erhält man daraus das trockene Murexid des Handels.

---

5) *Künstliche Pseudomorphosen.*

Sowohl auf kaltem Wege, wie bei höherer Temperatur (150° C.) in zugeschmolzenen Röhren hat H. C. Sorby (*Chem. News No.* 50 *p.* 270) eine Reihe gegenseitiger Zersetzungen von Salzen bewerkstelligt, welche das Product in der Krystallform des unlöslichen der beiden Salze lieferten. Denn es wurde stets ein Krystall der einen und eine Lösung der anderen Substanz, die sich zersetzen sollten, angewendet.

So verwandelt sich ein Gypskrystall mit einer Sodalösung in kohlensauren Kalk von Gypsform; Kalkspath wird in Chlorzinklösung zu kohlensaurem Zinkoxyd von Kalkspathgestalt; Kalkspath in Kupferchloridlösung giebt kohlensaures Kupferoxyd vom Aussehen des Malachits. Wird der aus Gyps und Sodalösung gewonnene Krystall mit Eisenchlorürlösung behandelt, so bildet sich kohlensaures Eisenoxydul von Gypsform.

Schwerspath, Monate lang bei 150° mit Sodalösung behandelt, lieferte Witherit in der Gestalt des Schwerspaths; auf gleiche Weise erhielt man kohlensaures Eisenoxydul und kohlensaure Magnesia in der Gestalt des Kalkspaths, Arragonits und Witherits; und Strontianit und Witherit in der Form des Cölestins und Schwerspaths.

---

6) *Unterphosphorigsaures Chinin.*

Als Präparat des Chinins für ärztliche Zwecke braucht man jetzt in Amerika häufig das unterphosphorigsaure Salz. Dasselbe wird nach Lawr. Smith (*Chem. News No.* 49. *p.* 258) folgendermaassen bereitet.

Man löse 50 Unzen schwefelsaures Chinin in 2 Gallonen Wasser und gebe dazu 2 Unzen unterphosphorige Säure. Nachdem der Brei bis 94° C. erwärmt ist, setze man etwas weniger als die erforderliche äquivalente Menge unterphosphorigsauren Baryt hinzu, filtrire warm ab und lasse krystallisiren. Die Mutterlauge von den Krystallen dampfe man vorsichtig mit den Waschwässern des schwefelsauren Baryts ein und schliesslich werfe man die Krystalle auf ein Tuch.

Die Krystalle bestehen aus $C_{40}H_{24}N_2O_4\dot{H}\dot{P} + 2\dot{H}$.

Wenn man nicht vorsichtig abdampft, so färben sich dieselben etwas.

---

7) *Ueber die Schwefelsäure.*

Die Versuche Marignac's, nach welchen die concentrirte Schwefelsäure stets $\frac{1}{12}$ Atom Wasser mehr, als die Rechnung verlangt, enthalten und ein spec. Gewicht = 1,842 bei 12° C. besitzen soll, hat Playfair wiederholt (*Chem. News No.* 58. *Vol. III. p.* 19) mit anderen Resultaten.

Wenn Vitriolöl destillirt und hernach erhitzt wird, so erhält man eine Säure von 1,848 spec. Gew., welche 81,62 p.C. $\dddot{S}$ enthält. Wird eine solche Säure destillirt, so geht eine Flüssigkeit von 1,840 spec. Gew. über, die 80,12 p.C. $\dddot{S}$ enthält. Diese schwache Säure erlangt wieder ihr höheres spec. Gew. 1,848, wenn sie ½ Stunde bei 288° C. erhalten wird. Kocht man sie aber, nachdem sie dieses erlangt hatte, 2 Stunden recht heftig, so sinkt das spec. Gew. wieder auf 1,838 und ihr Gehalt auf 80,01 $\dddot{S}$, um durch erneutes Erhitzen bis 288° C. die alte Stärke wieder anzunehmen.

Die Schlussfolgerungen sind also einfach: beim Kochpunkt verliert eine ganz concentrirte Säure von der Formel $\dot{H}\dddot{S}$ einen Antheil der wasserfreien Säure, dadurch sinkt ihr spec. Gew.; diese schwächere Säure verliert den Ueberschuss ihres Wassers bei 288° wieder und kehrt in den alten Zustand zurück.

Wenn Marignac's frühere Bestimmungen zu Grunde gelegt werden, so besteht die Zersetzung bei der Destillation darin: $13.\dot{H}\dddot{S} = 12.(\dot{H}\dddot{S} + \dot{H})$ und $\dddot{S}$.

---

8) *Reduction des Kaliums aus Kalihydrat.*

In Bezug auf unsere höchst unvollkommenen Kenntnisse der relativen Stärke der Verwandtschaften und auf die voreilige Generalisirungssucht, welche nach wenigen Experimenten sogleich allgemeine Gesetze aufstellt, theilt Gr. Williams einen sehr bemerkenswerthen Versuch mit (*Chem. News Vol. III. No.* 58. *p.* 21).

Bekanntlich setzt man die Verwandtschaftskraft des Kaliums über die des Natriums und ebenso die der Verbindungen beider. Gleichwohl gelingt es, aus Kalihydrat vermittelst Natriums das Kalium zu reduciren. Wenn man in einem Reagensglas einige Stückchen Kalihydrat mit Natrium unter Kautschin bis 171° C. erhitzt, so erleidet das Natrium eine auffällige Aenderung seiner physikalischen Eigenschaften, es wird nämlich beim Erkalten zur gewöhnlichen Temperatur nicht wieder fest und kleine Stückchen entzünden sich auf kaltem Wasser augenblicklich. Das Natrium hat bedeutende Mengen Kaliums reducirt und sich damit legirt. Eine Probe dergleichen enthielt beispielsweise in 100 Theilen 74,5 Natrium und 23,5 Kalium.

XII.

Ueber die Producte, welche durch Einwirkung des Natriumamalgams auf Oxaläther gebildet werden.

Von

C. Löwig.

(Aus d. Jahresbericht d. Schlesischen Gesellsch. f. vaterländ. Cultur 1861, Heft 1, vom Verf. mitgetheilt.)

Erste Abhandlung.

In diesem Journal, LXXIX, 455, habe ich von einer krystallisirbaren Substanz gesprochen, welche durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Oxaläther, neben anderen Producten, gebildet werde. Ich habe die Untersuchung erst in der letzten Zeit wieder aufnehmen können. Sie hat aber grössere Dimensionen angenommen, als anfänglich vorauszusehen war; ich werde daher in einer Reihe von Abhandlungen die gewonnenen Resultate, im Verhältniss als die Untersuchung voranschreitet, publiciren.

Darstellung des Oxaläthers.

Da die Untersuehung grosse Quantitäten Oxaläther verlangt, so suchte ich ein Verfahren zu ermitteln, nach welchem derselbe schnell und in reichlicher Menge gewonnen werden kann. Ich will daher, bevor ich zu dem eigentlichen Gegenstande dieser Abhandlung übergehe, einige Beobachtungen mittheilen, welche ich bei der Darstellung des Oxaläthers gemacht habe. Das beste bis jetzt bekannte Verfahren, denselben zu gewinnen, ist das von Mitscherlich angegebene. Derselbe destillirt 1 Theil verwitterte Oxalsäure mit 6 Theilen absolutem Alkohol in einer mit einem Thermometer versehenen Retorte so lange, bis die Flüssigkeit die Temperatur von 140° zeigt, giesst dann den übergegangenen Alkohol zurück und destillirt von Neuem, bis das Thermometer auf 160° gestiegen. Die

in der Retorte zurückgebliebene Flüssigkeit, welche grösstentheils aus Oxaläther besteht, wird nun einigemal mit Wasser geschüttelt und zuletzt über Bleioxyd rectificirt. Von 2 Theilen verwitterter Oxalsäure erhält man 1 Theil Aether. Ich habe gefunden, dass eine viel geringere Menge Weingeist vollkommen ausreicht, und bin zuletzt, nach vielen Versuchen, bei folgendem Verfahren stehen geblieben, nach welchem man nicht nur Oxaläther in reichlicher Menge, sondern gleichzeitig noch reinen Ameisenäther gewinnt. Die erste Bedingung zum Gelingen der Operation ist eine vollkommen entwässerte Oxalsäure. Ich lasse dieselbe zuerst an einem warmen Orte verwittern und erhitze sie hierauf in einer Porcellanschale über einer mässig starken Gaslampe unter fortwährendem Umrühren, bis sie anfängt zu sublimiren. Da die Dämpfe derselben stark zum Husten reizen, so muss man die Operation in einem verschlossenen, gut ziehenden Raume vornehmen. Man kann jedoch die krystallisirte Säure, ohne vorhergegangene Verwitterung, durch gelindes Erhitzen über freiem Feuer entwässern. Sie schmilzt zuerst in ihrem Krystallwasser, und die Operation ist beendigt, wenn sie bei etwas verstärkter Hitze wieder ganz trocken geworden. In einer Stunde kann man 2 Pfd. Säure entwässern. Zur Destillation wende ich keine Retorte, sondern einen mehr hohen als weiten Kolben, in welchen sogleich die entwässerte Säure gebracht wird, mit kurzem Halse an, welcher durch eine weite Destillationsröhre mit dem Liebig'schen Kühler verbunden wird. Auf 2 Pfd. krystallisirte Säure, welche ungefähr 1 Pfd. entwässerte geben, nehme ich $1\frac{1}{2}$ bis $1\frac{3}{4}$ Pfd. absoluten Weingeist oder auch Alkohol von 97—98 p.C., und den Kolben wähle ich von der Grösse, dass er bis zu $\frac{1}{4}$ von der genannten Mischung erfüllt wird. Die Destillation wird im Sandbade vorgenommen. Ist das Thermometer auf 110°—112° gestiegen, so lässt man die Mischung etwas erkalten, setzt dann noch einmal so viel absoluten Weingeist zu, als übergegangen ist, und destillirt von Neuem. Zeigt das Thermometer 120°, so wechselt man die Vorlage und setzt die Destillation bei lebhaftem Feuer fort. Der Siedpunkt erhöht sich nun ziemlich rasch, aber regelmässig

bis auf 140—144°. Nun tritt plötzlich ein lebhaftes Kochen ein und man beobachtet deutlich, dass sich Blasen einer leichtflüchtigen Verbindung aus der siedenden Flüssigkeit entwickeln. Das Thermometer bleibt nun ziemlich constant bei 145° stehen; man mässigt dann etwas das Feuer und bewirkt eine gute Abkühlung. Diess ist der Moment, in dem sich Ameisenäther nebst Kohlensäureäther bilden, während auch gleichzeitig eine kleine Menge Wasser übergeht. Ist das Thermometer langsam auf 155° gestiegen, so hört die Bildung von Ameisenäther auf. Die Temperatur der siedenden Flüssigkeit erhöht sich nun bei etwas verstärktem Feuer rasch auf 186°, und was nun übergeht, ist reiner Oxaläther. Es ist nicht nöthig, im Momente, wenn die Bildung des Ameisenäthers beginnt, die Vorlage zu wechseln, denn mit demselben destillirt ununterbrochen Oxaläther über. Hat man reine Oxalsäure genommen, so bleibt in der Retorte kein Rückstand, indem die Säure vollständig zur Bildung der Aether verbraucht wird. Jedoch ist es rathsam, wenn fast Alles übergegangen, das Destillat zu entfernen und eine neue Vorlage anzulegen. Reine Oxalsäure zu verwenden, ist aber Luxus. Die rohe, wie sie bei den Materialisten das Pfund zu 14 Sgr. zu kaufen ist, lässt sich eben so gut benutzen, nur bleibt dann ein geringer dunkelgefärbter Rückstand. Die Bildung des Oxaläthers beginnt schon bei 80°, und der Weingeist, welcher bei dieser Temperatur übergeht, enthält schon eine beträchtliche Menge gelöst, was leicht durch Schütteln mit wässerigem Ammoniak erkannt werden kann. Das Destillat, welches bei 110° übergegangen, zeigt am Aräometer nur 66—70°, was wohl von mit übergegangenem Wasser, hauptsächlich aber von aufgelöstem Oxaläther herrührt. Das erhaltene Destillat ist vollkommen farblos, besitzt einen angenehmen ätherischen Geruch, reagirt nicht sauer oder doch nur sehr schwach, und ist ein Gemenge von Ameisenäther, Oxaläther, etwas Kohlensäureäther und Weingeist. Es wird nun einer fractionirten Destillation unterworfen. Dazu kann man die Vorrichtung von Würtz benutzen, oder man setzt auf den Kolben ein hohes, schräg knieförmig gebogenes Rohr, welches in den Liebig'schen Kühler

mündet, eine Vorrichtung, welche ich angewandt habe. Was zwischen 54 und 90° übergeht, wird für sich aufgefangen. Von nun an steigt das Thermometer rasch bis zum Siedpunkt des Oxaläthers; dieses Destillat ist ein Gemenge von Kohlensäureäther und viel Oxaläther. Ist der Siedpunkt auf 185° gestiegen, so lässt man den Inhalt des Kolbens erkalten und rectificirt den darin befindlichen Oxaläther aus einer Retorte im Sandbade. Das erste Destillat wird auf dem Wasserbade rectificirt, wo der Ameisenäther grösstentheils zwischen 55 und 70° übergeht. Derselbe wird nun mit einer reichlichen Menge Chlorcalcium zusammengebracht, um den Weingeist zurückzuhalten, und dann bei gelinder Wärme abdestillirt. Derselbe siedet genau bei 55,5°, besitzt ein specifisches Gewicht von 0,917 und hat einen ausgezeichnet reinen ätherischen Geruch und Geschmack.

Die Analyse gab folgende Resultate:

0,613 Aether gaben:

1,090 Kohlensäure = 48,49 C.

0,464 Wasser = 8,38 H.

oder

					gefunden
6	At.	Kohlenstoff	36	48,65	48,49
6	-	Wasserstoff	6	8,11	8,38
4	-	Sauerstoff	32	43,24.	

Von 8 Pfd. oder 4000 Grm. roher Oxalsäure, welche circa 2800 Grm. entwässerte geben, erhielt ich

1800 Grm. reinen Oxaläther und

600 „ reinen Ameisenäther.

In dem zuerst übergegangenen Alkoholdestillat befindet sich aber, wie bereits bemerkt wurde, noch eine beträchtliche Menge Oxaläther gelöst.

Ich habe für eine Destillation nur 2 Pfd. rohe Oxalsäure verwandt. Ich bemerke jedoch, dass wenn die Operation gut von statten gehen soll, so muss sie ununterbrochen zu Ende geführt werden, was längstens 3 Stunden Zeit in Anspruch nimmt.

Zersetzung des Oxaläthers durch Natriumamalgam.

Das Natriumamalgam, welches zur Zersetzung des Oxaläthers dient, wende ich in einem breiartigen Zustande an. Man erhält ein solches, wenn man auf 800—1000 Grm. Quecksilber 30 Grm. Natrium nimmt. Ich erhitze das Quecksilber in einem gläsernen Kölbchen im Sandbade, setze das Natrium in kleinen Stücken zu und rühre von Zeit zu Zeit mit einem eisernen Stabe um. Wegen der stattfindenden höchst beträchtlichen Wärmeentwickelung muss man das Natrium in nicht zu grossen Stücken, aber rasch nach einander eintragen und die Operation in 4—6 Minuten beendigen. Hat sich der Kolben so weit abgekühlt, dass er mit der Hand gefasst werden kann, so bringe ich das Amalgam in eine porcellanene Reibschale, spüle den Kolben mit etwas Quecksilber nach und rühre so lange um, bis dasselbe vollständig erkaltet ist. Sollte es zu dick sein, so muss noch etwas Quecksilber zugesetzt werden, indem man die Schale in warmen Sand stellt. Ich vertheile nun das Amalgam in 2 gläserne Cylinder, so dass sich in jedem Cylinder circa 15 Grm. Natrium befinden, und übergiesse es mit einem gleichen Volumen Oxaläther. Amalgam und Oxaläther dürfen nur $\frac{1}{4}$ vom Raum des Cylinders einnehmen. Man muss ein Gefäss mit kaltem Wasser bereit halten, in welches die Cylinder gestellt werden können. Man schüttelt nun den Aether mit dem Amalgam im Anfang langsam, dann stärker und so lange, bis das Amalgam anfängt sich zu vertheilen. An der Stelle, wo das Amalgam den Aether berührt, bemerkt man eine gelbliche Färbung und sogleich die Bildung eines weissen Salzes. So wie man durch das Gefühl bemerkt, dass sich eine Wärmeentwickelung einstellt, muss der Cylinder sogleich in kaltes Wasser gestellt werden. Es ist daher zweckmässig, mit 2 Cylindern zu operiren, und während man den einen schüttelt, lässt man den anderen im kalten Wasser stehen. Man fährt nun mit dem Schütteln fort, das Amalgam vertheilt sich immer mehr in kleine Kügelchen, die Masse fängt an dick und zähe zu werden und erhält zuletzt das Ansehen der grauen Quecksilber-

[redacted]

salbe. Durch die feine Vertheilung des Amalgams wird das Natrium mit allen Theilen des Oxaläthers in Berührung gebracht, und operirt man vorsichtig, d. h. nimmt man sich die gehörige Zeit, so findet keine Spur einer Gasentwickelung statt und die Temperatur erhöht sich nicht über 40°. Im entgegengesetzten Falle kann sich dieselbe so bedeutend steigern, dass die Masse ins Kochen geräth unter lebhafter Entwickelung von Kohlenoxydgas und stark gelbbrauner Färbung. Aber im Verhältniss, als sich Kohlenoxyd entwickelt, erhält man weniger von den Producten, welche in dieser Abhandlung beschrieben werden sollen. Eine gelbliche Färbung kann nicht vermieden werden. Haben sich die Cylinder vollständig abgekühlt, so füllt man sie bis zu $\frac{3}{4}$ mit gewöhnlichem Aether an und rührt, ohne die Cylinder zu verschliessen, mit einem gläsernen Stabe um. Die zähe Masse vertheilt sich in dem Aether, während das Quecksilber sich auf dem Boden des Cylinders ansammelt. Nach einiger Zeit schüttelt man einigemal stark um und giesst das Aufgeschwemmte in einen grösseren Cylinder. Auf die noch nicht vertheilte Masse wird noch ein- bis zweimal Aether gebracht und auf gleiche Weise verfahren. Man lässt die trübe ätherische Flüssigkeit längere Zeit ruhig stehen und giesst die klare ätherische Lösung vom schmierigen Bodensatze ab, welcher nochmals mit Aether ausgezogen wird. Die ätherische Lösung besitzt eine hellgelbe bis dunkelgelbe Farbe. Man setzt nun derselben kleine Quantitäten Wasser zu, schüttelt sehr stark, damit die Wassertheilchen innig mit der Lösung in Berührung kommen, und fährt mit dem Wasserzusatz und Schütteln so lange fort, bis sich keine schmierige Masse mehr absondert und die ätherische Lösung sich farblos abscheidet. Sie wird dann in einen anderen Cylinder abgegossen; sollte sie noch gelblich gefärbt erscheinen, so schüttelt man sie abermals mit kleinen Mengen Wasser so lange, als das abgeschiedene Wasser noch eine gelbliche Färbung annimmt. Die gelbliche Farbe rührt von einer in dem Aether gelösten Natronverbindung her, welche vom Wasser aufgenommen wird.

Die weitere Untersuchung zerfällt nun:

1) *in die der ätherischen Lösung* und

2) *in die in Aether unlösliche und durch Wasser ausgeschiedene Masse.*

In dieser Abhandlung werde ich die Stoffe besprechen, welche sich in der ätherischen Lösung befinden, und bemerke nur, dass die in Aether nicht lösliche Masse aus *gährungsfähigem Zucker* und aus wenigstens 2 Natronsalzen besteht, deren Hauptbestandtheil oxalsaures Natron ist.

Untersuchung der ätherischen Lösung.

Man destillirt den Aether auf dem Wasserbade grösstentheils ab und überlässt den Rückstand an einem warmen Orte der freiwilligen Verdunstung. Nach einiger Zeit scheiden sich wasserhelle, stark glänzende, ausgezeichnet schöne grosse Krystalle aus, die sich durch weiteres Verdunsten fortwährend vermehren, während der noch flüssige Theil die Consistenz eines dicken gelbgefärbten Syrups annimmt. Erst nach mehreren Wochen, indem man die syrupdicke Flüssigkeit unter der Glocke über Schwefelsäure stehen lässt, nimmt die Ausscheidung der Krystalle ab. Ich gebe nun zuerst die Untersuchung der Krystalle und dann die der syrupartigen Masse.

Untersuchung der Krystalle.

Dieser Körper ist in Wasser, Weingeist und Aether löslich und zeichnet sich aus durch die grosse Neigung zu krystallisiren. Die schönsten Krystalle erhält man aus der wässerigen Lösung, indem man eine nicht *ganz* gesättigte warme Lösung langsam erkalten lässt. Diess ist nöthig, wenn man schöne Krystalle erhalten will, weil die Löslichkeitsdifferenz zwischen Wasser von gewöhnlicher Temperatur und solchem von 30—40° schon sehr bedeutend ist. Ich habe Herrn Geheimen Rath Mitscherlich gebeten, die Form der Krystalle zu bestimmen. Auf den ersten Blick gleichen sie den Krystallen des chlorsauren Natrons; sie scheinen aber nicht regulär zu sein. Sie haben oft die Grösse von einem halben Zoll, sind nach allen Richtungen vollständig ausgebildet, besitzen einen ausge-

[redacted]

zeichneten Glanz und werden nach Monate langem Liegen nicht trübe. Sie sind geruchlos und von starkem, rein bitteren Geschmack, ähnlich dem des Salicins. Sie schmelzen bei 85° und erstarren wieder bei 80°. Wird die geschmolzene Verbindung einige Zeit der Temperatur des siedenden Wassers ausgesetzt, so erhält man nach dem Erkalten eine dicke ölige Flüssigkeit, welche erst nach längerer Zeit erstarrt. Erhitzt man die Verbindung vorsichtig in einer etwas weiten, unten zugeschmolzenen Glasröhre, so sublimirt dieselbe und erstarrt krystallinisch an dem kalten Theile der Röhre. Wird sie aber längere Zeit in einem Oelbade einer Temperatur von 140—150° ausgesetzt, so erhält man nach dem Erkalten eine vollkommen farblose, syrupdicke, äusserst bitter schmeckende Masse, welche nicht mehr fest wird. Dabei findet kein Gewichtsverlust statt; 1,112 Grm. verloren nur wenige Mgrm. an Gewicht. Auf einem Platinblech verdampft die Verbindung vollständig Erhitzt man sie aber in einer Retorte, so kommt sie ins Sieden, das Thermometer steigt rasch über 200°, dabei destillirt fast gar nichts über, die Flüssigkeit bräunt sich aber sehr bald und verwandelt sich zuletzt in eine schwarze Masse. Die wässerige Lösung wirkt nicht auf das polarisirte Licht, sie besitzt kein Rotationsvermögen. Wird die concentrirte warme wässerige Lösung in einer zugeschmolzenen Glasröhre längere Zeit im Wasserbade der Temperatur von 100° ausgesetzt, so erleidet der Körper keine Veränderung und krystallisirt nach dem Erkalten unverändert heraus. Die wässerige Lösung reagirt schwach sauer auf Lakmuspapier; die Krystalle geben aber mit den Basen keine Verbindungen. Concentrirte Schwefelsäure reagirt bei gewöhnlicher Temperatur nicht auf die Verbindung; bei 90° entwickeln sich unter Bräunung Gasblasen; in noch höherer Temperatur tritt unter reichlicher Entwickelung von Kohlenoxydgas und unter Bildung von schwefliger Säure Schwärzung ein. Nähere Angaben über die Löslichkeitsverhältnisse in Wasser, Weingeist und Aether werden später mitgetheilt werden.

Die Analyse der Krystalle gab folgende Resultate:

1) *Aus der wässrigen Lösung erhalten.*

0,509 Substanz gaben:
0,883 Kohlensäure = 47,31 C.
0,308 Wasser = 6,72 H.
0,526 Substanz gaben:
0,913 Kohlensäure = 47,34 C.
0,309 Wasser = 6,53 H.
0,529 Substanz gaben:
0,918 Kohlensäure = 47,33 C.
0,335 Wasser = 6,76 H.

2) *Aus der weingeistigen Lösung erhalten.*

0,490 Substanz gaben:
0,854 Kohlensäure = 47,53 C.
0,290 Wasser = 6,70 H.
0,509 Substanz gaben:
0,883 Kohlensäure = 47,32 C.
0,308 Wasser = 6,71 H.

Die Resultate stimmen mit der Formel: $C_{22}H_{18}O_{16}$.

22 At. C	= 132	47,48	47,31	47,34	47,33	47,53	47,32
18 „ H	= 18	6,47	6,72	6,53	6,79	6,70	6,71
16 „ O	= 128	45,05					
	278	100,00					

Die wässrige Lösung der Krystalle giebt mit keinem in Wasser löslichen Metallsalze einen Niederschlag. Ebenso reagirt Barytwasser in der Kälte nicht auf die Verbindung; aber schon nach längerem Stehen und sogleich beim Erwärmen bildet sich ein blendend weisser Niederschlag; entsteht derselbe beim Erwärmen nicht, so muss noch mehr Barytwasser zugefügt werden. Kocht man die Lösung der Krystalle mit kohlensaurem Kali, so entweicht Kohlensäure, und lässt man eine concentrirte Kalilauge auf dieselbe einwirken, so findet, unter beträchtlicher Wärmeentwickelung, eine starke Reaction statt; dabei entweicht Weingeist, unter gleichzeitiger Bildung eines Kalisalzes einer neuen Säure. Die Krystalle können daher als der Aether dieser Säure betrachtet werden. Man erhält fast die Hälfte an Weingeist von den angewandten Krystallen.

0,403 durch Chlorcalcium entwässerter Weingeist
)en:

		Weingeist.
0,762 Kohlensäure	= 51,61 C.	52,18
0,480 Wasser	= 13,22 H.	13,04

Wird die alkalische Lösung schwach mit Salpetersäure übersättigt, so giebt sie mit salpetersaurem Silberoxyd, salpetersaurem Bleioxyd, mit Chlorbaryum, Chlorcalcium und salpetersaurem Quecksilberoxydul weisse Niederschläge; ferner werden gefällt schwefelsaures Kupferoxyd und Zinkoxyd, ebenso schwefelsaures Manganoxydul, aber die Niederschläge lösen sich im Ueberschuss des Fällungsmittels wieder auf. Nicht gefällt werden Lösungen von Sublimat, salpetersaurem Kobalt- und Nickeloxydul, schwefelsaurer Magnesia, schwefelsaurer Alaunerde und Eisenchlorid, welches eine tief dunkle Farbe annimmt.

Untersuchung der neuen Säure. Zur Feststellung der Zusammensetzung der neuen Säure habe ich das Kalisalz durch directe Sättigung derselben mit chemisch reinem kohlensauren Kali dargestellt, jedoch die Säure etwas vorwalten lassen. Die Säure wurde erhalten durch Zersetzung des Bleisalzes mittelst Schwefelwasserstoff. Mit diesem Kalisalz wurde das Silber-, Blei- und Barytsalz dargestellt und dieselben der Analyse unterwor fen; auch wurde die Säure selbst analysirt. Ich will noc bemerken, dass beim Erhitzen der Salze sich der gleic Geruch entwickelt, der beim Erhitzen der weinsauren Sa beobachtet wird.

Das *Silbersalz.* Die Fällung mit salpetersaurem Sil oxyd muss in der Kälte und bei abgehaltenem Li geschehen, weil das Silbersalz sehr bald im feuchter stande schwarz wird. Man bringt den Niederschla gleich auf das Filter, wäscht ihn mit kaltem Wasser aus, presst ihn dann zwischen Filtrirpapier so g möglich und trocknet ihn bei abgehaltenem Lic einer Temperatur, die 50° nicht übersteigen darf, s aus, bis wiederholte Wägungen keinen Verlust n gen. Da das Silbersalz in Wasser nicht ganz unl ...uss man das Auswaschen nicht zu lange

Im getrockneten Zustande lässt es sich bei abgehaltenem Lichte ohne Zersetzung aufbewahren. In verdünnter Salpetersäure und ebenso in der überschüssigen Säure des Salzes löst sich das Salz leicht auf, und lässt man die letztere Lösung einige Zeit stehen, so erhält man einen schönen Silberspiegel.

Die Bestimmung des Silbers geschieht am besten durch vorsichtiges Erhitzen. Wendet man das Salz in Pulverform an und erhitzt man auch noch so lange, so verpufft es auf einmal, wodurch leicht etwas Silber verloren gehen kann. Nimmt man es aber in zusammenhängenden Stücken, wie es nach dem Auspressen auf dem Filter zurückbleibt, und erhitzt man mit der kleinsten Flamme einer Bunsen'schen Lampe, so brennt es ganz ruhig ab. Aber immer ist es rathsam, eine nicht zu kleine Platinschale zu nehmen. Ich habe auch Silberbestimmungen durch Auflösen des Salzes in verdünnter Salpetersäure und Fällen durch Salzsäure gemacht, aber nach dieser Methode fast immer etwas weniger Silber erhalten.

0,507 Salz gaben:			
	0,316 Silber	=	62,33 Ag.
0,738 Salz gaben:			
	0,464 Silber	=	62,87 Ag.
0,703 Sslz gaben:			
	0,441 Silber	=	62,73 Ag.
1,178 Salz gaben:			
	0,518 Kohlensäure	=	11,99 C.
	0,080 Wasser	=	0,75 H.
1,067 Salz gaben:			
	0,448 Kohlensäure	=	11,45 C.
	0,089 Wasser	=	0,82 H.

Silbersalz von einer anderen Bereitung durch Auflösen der Krystalle in verdünnter Kalilösung, Verdunsten des Weingeistes, dann genaue Sättigung mit verdünnter Salpetersäure und Fällung mit salpetersaurem Silberoxyd erhalten, gab folgende Resultate:

0,376 Salz gaben:

0,237 Silber = 63,03 Ag.

0,424 Salz gaben:

0,267 Silber = 62,97 Ag.

0,583 Salz gaben:

0,368 Silber = 63,04 Ag.

Diese Resultate stimmen zu der Formel:

$$Ag_3C_{10}H_3O_{16} = 3AgO + C_{10}H_3O_{13}.$$

3 At. Ag =	324	62,91	62,87	62,97	63,03	63,04
10 „ C =	60	11,65	11,99	1,45		
3 „ H =	3	0,58	0,75	0,82		
16 „ O =	128	24,85				
	515	100,00				

Demnach ist die Säure dreibasisch, und wenn das Silbersalz wasserfrei ist, die Zusammensetzung der wasserfreien Säure: $C_{10}H_3O_{13}$. Ich werde später eines Kalisalzes erwähnen, welches der Formel $2KO, HO, C_{10}H_3O_{13}$ entspricht. Fällt man die Lösung dieses Salzes mit salpetersaurem Silber aus, so erhält man einen weissen Niederschlag, der sich sehr leicht schwärzt, daher so rasch wie möglich getrocknet werden muss. Dieses Salz ist leichter in Wasser löslich als das vorige, und aus der Lösung scheidet sich sehr bald metallisches Silber aus.

0,780 dieses Salzes gaben:

0,477 Silber = 53,46 Ag,

oder:

2 At. Ag =	216	52,94	$2AgO, HO, C_{10}H_3O_{13}$.
10 „ C =	60		
4 „ H =	4		
16 „ O =	128		
	408		

Das *Bleisalz*. Das dreibasische oder normale Bleisalz erhält man, wenn zu der warmen Lösung des auf die oben angegebene Weise erhaltenen Kalisalzes unter beständigem Umrühren eine Lösung von salpetersaurem Bleioxyd gesetzt wird. Man lässt den Niederschlag längere Zeit mit der Flüssigkeit auf dem Wasserbade stehen, wodurch er dichter wird. In heissem Wasser ist das Salz nicht ganz unlöslich, man muss es daher mit kaltem Wasser auswaschen, in welchem es ebenso unlöslich ist, wie das oxalsaure Bleioxyd. Nach dem Trocknen erscheint es als

ein blendend weisses Pulver. Zur Bleibestimmung wurde das Salz in einem Glaskolben mit rauchender Salpetersäure digerirt. Nachdem die Gasentwickelung aufgehört, wurde die salpetersaure Lösung in einer etwas geräumigen Platinschale unter Zusatz von etwas concentrirter Schwefelsäure zuerst auf dem Wasserbade verdunstet, hierauf auf der Lampe die überschüssige Schwefelsäure abgeraucht und der Rückstand geglüht. Das erhaltene schwefelsaure Bleioxyd ist dann blendend weiss.

Das bei 100° getrocknete Bleisalz gab folgende Resultate:

0,443 Salz gaben:
0,395 schwefels. Bleioxyd = 65,62 PbO.
0,241 Salz gaben:
0,214 schwefels. Bleioxyd = 65,35 PbO.
1,173 Salz gaben:
0,470 Kohlensäure = 10,93 C.
0,101 Wasser = 0,95 H.
1,706 Salz gaben:
0,706 Kohlensäure = 10,95 C.
0,130 Wasser = 0,82 H.

Diese Zahlen stimmen zu der Formel:

$$3PbO, C_{10}H_4O_{14}.$$

3 At.	PbO	= 334,5	65,53	65,62	65,62	65,35
10 „	C	= 60	11,75	10,93	10,95	
4 „	H	= 4	0,59	0,95	0,82	
14 „	O	= 112	22,13			
		510,5	100,00			

Das Bleisalz scheint daher bei 100° noch ein Atom Wasser zu enthalten.

Wird dasselbe Salz längere Zeit einer Temperatur von 110° ausgesetzt, so erhält man folgende Bleimengen:

0,523 Salz gaben:
0,475 schwefels. Bleioxyd = 66,81 PbO.
0,554 Salz gaben:
0,503 schwefels. Bleioxyd = 66,83 PbO.

Nach der Formel $3PbO, C_{10}H_3O_{13}$ besteht das Salz aus:

3 At.	PbO	=	334,5	66,70	66,81	66,83	
10 „	C	=	60	11,99			
3 „	H	=	3	0,59			
13 „	O	=	104	20,92			
			501,5	100,00			

Ein *anderes Bleisalz* wird erhalten, wenn die wässrige Lösung der Krystalle längere Zeit mit einer Bleizuckerlösung erwärmt wird, unter Freiwerdung von Essigsäure. Die Trübung stellt sich sehr bald ein, und nach einigen Minuten entsteht ein starker weisser, voluminöser Niederschlag.

0,287 bei 100° getrocknetes Salz gaben:
    0,276 schwefels. Bleioxyd = 70,77 PbO.
0,466 Salz gaben:
    0,447 schwefels. Bleioxyd = 70,62 PbO.
0,471 Salz gaben:
    0,452 schwefels. Bleioxyd = 70,63 PbO.
1,130 Salz gaben:
    0,428 Kohlensäure = 10,33 C.
    0,079 Wasser = 0,78 H.

Oder:

7 At.	PbO	=	780	70,60	70,77	70,62	70,63
20 „	C	=	120	10,85	10,33		
5 „	H	=	5	0,45	0,78		
25 „	O	=	200	18,10			
			1105	100,00			

Dieses Salz ist daher ein basisches und kann betrachtet werden bestehend aus:

$$3PbO, C_{10}H_3O_{13} + 4PbO, C_{10}H_2O_{12}.$$

Es würde demnach noch *ein* Atom Wasser aus den Bestandtheilen der Säure austreten und durch *ein* Atom Bleioxyd ersetzt werden.

Das *Barytsalz.* Man erhält das Barytsalz entweder durch Fällung des normalen Kalisalzes mit Chlorbaryum in der Wärme oder unmittelbar aus den Krystallen, indem man die wässrige Lösung derselben mit einer frisch bereiteten warmen Barytlösung in einem Kolben einige Zeit kocht. Nimmt man zu wenig Barytlösung, so bildet sich ein lösliches saures Salz; wird dann mehr Barytlösung zugesetzt, so entsteht ein blendend weisser Niederschlag. Die Zersetzung ist beendigt, wenn eine abfiltrirte Probe

mit Barytwasser keinen Niederschlag mehr hervorbringt. Man füllt nun den Kolben mit ausgekochtem Wasser vollständig an, lässt absetzen, giesst die klare Flüssigkeit vom Niederschlage ab und wiederholt das Auswaschen auf gleiche Weise 5—6 Mal. Da das Barytsalz in verdünnter Essigsäure nicht löslich ist, so kann man dem zweiten Waschwasser etwas Essigsäure zusetzen, um den kohlensauren Baryt, der sich gebildet haben könnte, zu entfernen. Man wäscht nun den Niederschlag auf dem Filter noch vollständig aus und trocknet ihn bei 100°.

Die Barytbestimmung lässt sich sehr leicht auf die Weise ausführen, dass man das Salz so lange in einem Platintiegel glüht, bis der zurückgebliebene kohlensaure Baryt vollkommen weiss erscheint. Auch kann man das Salz in einer Platinschale mit concentrirter Schwefelsäure übergiessen und im Anfange auf dem Wasserbade so lange gelinde erhitzen, bis keine Gasblasen mehr entweichen. Man erhitzt dann über der kleinsten Gasflamme so lange, bis die Schwefelsäure grösstentheils verdampft ist, und glüht zuletzt. Hat man nicht zu wenig Schwefelsäure genommen, so ist der erhaltene schwefelsaure Baryt ganz weiss.

0,707 Salz gaben:
0,518 kohlens. Baryt = 57,25 BaO.
0,520 Salz gaben:
0,385 kohlens. Baryt = 57,35 BaO.
0,386 Salz gaben:
0,259 kohlens. Baryt = 57,42 BaO.
0,675 Salz gaben:
0,502 kohlens. Baryt = 57,71 BaO.
1,304 Salz gaben:
0,480 Kohlensäure und
0,218 Kohlensäure in Verbindung mit Baryt
0,698 Kohlensäure = 14,61 C.
0,704 Salz gaben:
0,258 Kohlensäure und
0,118 Kohlensäure in Verbindung mit Baryt
0,376 Kohlensäure = 14,56 C.
0,135 Wasser = 1,15 H.

Oder:

3 At.	BaO	= 228	57,72	57,25	57,35	57,42	57,71
10 „	C	= 60	15,11	14,61	14,56		
3 „	H	= 3	0,76	1,15			
13 „	O	= 104	26,41				
		395	100,00				

0,402 Salz bei 110° getrocknet gaben:

0,354 schwefels. Baryt = 57,71 BaO.

Dasselbe Salz, einer Temperatur von 175° ausgesetzt, färbte sich schwach gelb und gab 58,8 Baryt; es war also noch Wasser aus der Säure ausgetreten.

Das *Kalksalz* wurde durch Zersetzung des normalen Kalisalzes mit Chlorcalcium in der Wärme dargestellt. Es stellt ein blendend weisses, lockeres Pulver dar.

0,607 bei 100° getrocknetes Salz gaben:

0,336 kohlensauren Kalk = 30,99 CaO.

Die Formel $3CaO + C_{10}H_3O_{12} + 2$ aq. verlangt 31,21 CaO.

Das *normale Kalisalz*, $3KO, C_{10}H_3O_{12}$, erhält man am besten direct durch Sättigen der Säure mit reinem kohlensauren Kali. Nach dem Verdunsten auf dem Wasserbade bleibt eine gummiartige Masse zurück, welche nach längerem Stehen unter der Glocke über Schwefelsäure krystallinisch erstarrt. Bei 100° trocknet das Salz zu einer weissen, porösen Masse ein. Das so lange bei 100° getrocknete Salz, bis kein Verlust mehr beobachtet wurde, gab 44,39 p.C. Kali, während die Formel $3KO, C_{10}H_3O_{12}$ 45,88 p.C. verlangt. Das Salz enthielt aber etwas überschüssige Säure. Die Bestimmung des Kalis geschah als schwefelsaures Kali. Das Salz wurde zuerst in einer Platinschale verkohlt. Dasselbe zersetzt sich schon bei einer Temperatur von 130°.

Ein *saures Kalisalz* nach der Formel $2KO, HO, C_{10}H_3O_{12}$ erhält man durch Zersetzung der Krystalle mit einer Lösung von Kali in absolutem Weingeist. Das Salz scheidet sich als eine zähe Masse aus; man wäscht es mehrmals mit absolutem Weingeist und erhitzt es auf dem Wasserbade, bis sämmtlicher Weingeist verdampft ist. Man zerreibt es dann und lässt es längere Zeit über Schwefelsäure unter der Glocke stehen. Es ist blendend weiss und wird an der Luft feucht.

1,017 Salz gaben:
0,664 schwefelsaures Kali = 35,31 KO.

2 At. KO	= 94,4	34,91	35,31
1 „ HO	= 9	3,33	
10 „ C	= 60	22,12	
3 „ H	= 3	1,11	
13 „ O	= 104	38,53	
	270,4	100,00	

Auch das *dreibasische Natronsalz* ist sehr leicht löslich und schwierig krystallisirbar; es zersetzt sich schon bei 130°.

Die *reine Säure* erhält man durch Zersetzung des normalen Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff. Die Krystalle werden mit einer mässig concentrirten Kalilösung so lange erwärmt, bis der Weingeist verdunstet ist. Man übersättigt dann schwach mit verdünnter Salpetersäure, verdünnt stark mit Wasser, erhitzt bis zum Kochen und setzt eine warme Lösung einer äquivalenten Menge von salpetersaurem Bleioxyd hinzu. Man hält die Flüssigkeit mit dem Niederschlag einige Zeit im Kochen, wodurch er dicht wird und leicht mit kaltem Wasser ausgewaschen werden kann. Man vertheilt nun den Niederschlag im Wasser, zersetzt ihn durch Schwefelwasserstoff und dampft die wässrige Lösung der Säure auf dem Wasserbade bei mässiger Wärme so weit ein, bis sie nach dem Erkalten eine dickliche Consistenz annimmt. Die so weit concentrirte Lösung bringt man nun unter die Glocke über Schwefelsäure. Nach einiger Zeit krystallisirt die Säure und zuletzt erstarrt das Ganze zu einer krystallinischen Masse und wird so trocken, dass sie zerrieben werden kann. Sie stellt dann ein blendend weisses Pulver dar. In Wasser ist die Säure äusserst leicht löslich und zerfliesst bald an der Luft; auch vom Weingeist wird sie in grosser Menge aufgenommen. Sie besitzt einen reinen, stark sauren Geschmack, ähnlich dem der Weinsäure, ohne die Zähne stumpf zu machen. Beim Erwärmen auf dem Wasserbade wird sie weich; nur ein wenig stärker erhitzt, färbt sie sich dunkel, sie bläht sich dann auf unter Verbreitung eines Geruches gleich dem, welcher beim Erhitzen der

[redacted]

Weinsäure beobachtet wird, verkohlt und verbrennt mit schwach leuchtender Flamme ohne Rückstand.

Die bei 100° getrocknete und noch mehrere Tage unter der Glocke über Schwefelsäure gestandene Säure ist das Hydrat.

0,470 Säure gaben:
0,530 Kohlensäure = 30,78 C.
0,153 Wasser = 3,51 H.
0,876 Säure gaben:
0,992 Kohlensäure = 30,91 C.
0,276 Wasser = 3,48 H.

oder:

10 At.	C	= 60	30,93	30,78	30,91
6 „	H	= 6	3,09	3,48	3,51
16 „	O	= 128	55,98		
		194	100,00		

$$= 3HO, C_{10}H_3O_{13}.$$

Ich wende mich nun wieder zu den Krystallen. Zieht man von der empirischen Formel derselben: $C_{22}H_{18}O_{16}$ 3 At. Aethyloxyd = $C_{12}H_{15}O_3$ ab, so erhält man $C_{10}H_3O_{13}$; diess ist die Zusammensetzung der wasserfreien Säure, und die Krystalle erscheinen demnach als der normale Aether derselben = 3AeO, $C_{10}H_3O_{13}$. Versuche, die Krystalle durch Zersetzung des Silbersalzes mit Jodäthyl wieder zu gewinnen, gaben jedoch ein negatives Resultat; ich erhielt einen dickflüssigen nicht krystallisirbaren Aether. Auffallend ist jedenfalls die Beständigkeit der Krystalle in der wässrigen Lösung; es ist diess keine Eigenschaft der Aetherarten mit starken Säuren, zu welchen jenfalls die neue Säure gehört, und die in ihrer Verwandtschaft zu den Basen der Weinsäure nicht nachsteht. Es ist bekannt, dass Oxaläther, Weinäther etc. schon bei längerem Verweilen unter kaltem Wasser sich vollständig zerlegen; aber ich habe schon oben angeführt, dass man die wässrige Lösung der Krystalle lange Zeit einer Temperatur von 100° aussetzen kann, ohne dass sie irgend eine Zersetzung erleiden, ja man erhält sie am schönsten aus der wässrigen Lösung krystallisirt. Auch die leichte Löslichkeit derselben, besonders in warmem Wasser, ist kein Ver-

halten, wodurch sich die zusammengesetzten Aether auszeichnen. Damit will ich jedoch nicht behaupten, dass nicht der einfachste Ausdruck für die Krystalle die Formel: $3AeO + C_{10}H_2O_{13}$ ist.

Ich wende mich nun zur Untersuchung der syrupartigen Masse.

Untersuchung der syrupdicken Masse.

Die syrupdicke, gelbgefärbte Masse, welche zurückbleibt, wenn nach längerem Stehen nur noch eine langsame Ausscheidung von Krystallen stattfindet, ist ein Gemenge von wenigstens 2 Verbindungen und enthält immer noch von der krystallisirbaren Substanz gelöst. Auch kann sie noch unzersetzten Oxaläther enthalten, was durch Schütteln mit wässrigem Ammoniak sogleich zu erkennen ist. In dem angegebenen Verhältniss von Natriumamalgam und Oxaläther ist jedoch das Natrium im Ueberschuss vorhanden, und ich habe nur einmal in der genannten Masse eine kleine Menge davon nachweisen können. Da die eine von den verhandenen Verbindungen, und gerade die, welche in grösster Menge zugegen, nicht flüchtig ist, sie sich aber gegen Auflösungsmittel, so weit ich erforschen konnte, gleich verhalten, so ist die Trennung mit Schwierigkeiten verbunden, welche ich bis jetzt noch nicht überwunden habe. Nur wenn man die flüchtigen Verbindungen, deren Siedepunkt aber weit über 100° liegt, opfert, kann man die nicht flüchtige rein erhalten. Die folgenden Angaben beziehen sich nur auf die letztere. Ich habe jedoch Grund, zu vermuthen, dass unter den flüchtigen Verbindungen sich kohlensaurer Aether befindet, vielleicht auch nur allein zugegen ist; denn zersetzt man die Masse mit einer Lösung von Kali in absolutem Alkohol, vermischt man dann mit Wasser und dampft den Alkohol ab, so entwickelt sich auf Zusatz von Säure eine beträchtliche Menge Kohlensäure. Man lässt nun das Gemenge mehrere Tage in einer Porcellanschale auf dem Wasserbade, oder so lange stehen, bis keine Abnahme mehr beobachtet wird. Den Rückstand schüttelt man ein bis zwei Mal mit dem gleichen Volumen warmen Wassers. Obschon

die dickflüssige Verbindung in warmem Wasser nicht unlöslich ist, so lösen sich doch die Krystalle viel leichter, so dass auf diese Weise die letzten Antheile derselben der Masse entzogen werden können. Man löst nun den zurückgebliebenen Theil in einer grossen Menge heissem Wasser und schüttelt die Lösung nach dem Erkalten mit Aether. Von der ätherischen Flüssigkeit wird der Aether abdestillirt und der Rückstand *ein* bis *zwei* Mal auf gleiche Weise behandelt. Die so gereinigte Substanz lässt man so lange auf dem Wasserbade stehen, bis sie nichts mehr an Gewicht verliert.

So gereinigt stellt die Verbindung eine schwach gelb gefärbte ölige Flüssigkeit dar. Beim Erwärmen wird sie dünnflüssig, sie ist geruchlos und von penetrant bitterem Geschmack; sie fühlt sich fettig an und bewirkt auf Papier einen Fettflecken, der durch Erwärmen nicht verschwindet. Mit Weingeist und Aether mischt sie sich in allen Verhältnissen. Sie ist schwerer als Wasser; in der Kälte wird sie von demselben nur in geringer Menge aufgenommen, von heissem Wasser aber ziemlich reichlich gelöst. Auf Platinblech verdampft sie ohne Rückstand, entzündet sich und verbrennt mit bläulicher Flamme. Erhitzt man die Verbindung in einer Retorte, so zeigen sich die gleichen Erscheinungen wie bei dem Erhitzen der Krystalle.

0,738 Substanz gaben:
1,314 Kohlensäure = 48,56 C.
0,422 Wasser = 6,35 H.

0,796 Substanz gaben:
1,414 Kohlensäure = 48,44 C.
0,470 Wasser = 6,56 H.

Die Verbindung wurde nochmals durch Auflösen in heissem Wasser und Schütteln mit Aether gereinigt.

0,588 Substanz gaben:
1,024 Kohlensäure = 47,45 C.
0,348 Wasser = 6,57 H.

0,810 Substanz gaben:
1,411 Kohlensäure = 47,48 C.
0,480 Wasser = 6,66 H.

Diess ist aber genau die Zusammensetzung der Krystalle. Dieselben enthalten nach der Formel 47,48 C und 6,47 H.

In den Reactionen stimmt die Verbindung ebenfalls ganz mit denen der Krystalle überein. Bringt man sie mit einer concentrirten Kalilösung zusammen, so ist die Zersetzung so heftig, dass der Weingeist unter Sieden abdestillirt. Ist die Verbindung nicht ganz rein, hat sie eine etwas stark gelbe Farbe, so färbt sich die alkalische Lösung tief dunkelbraun und es scheidet sich ein Theil der färbenden Substanz als eine fast schwarze, schmierige Masse aus; diess ist nicht der Fall, wenn die Verbindung rein und wo möglich farblos ist. Die Substanz, welche zu den ersten 2 Analysen verwandt wurde, zeigte noch diese Reaction. Durch Auflösen in Wasser und Schütteln mit Aether bleibt das Färbende im Wasser zurück. Ohne Zweifel ist es diese braune Substanz, welche sogleich bei der Einwirkung des Natriumamalgams auf den Oxaläther die gelbe Farbe bedingt. Sie ist auch dadurch charakterisirt, dass sie sehr leicht Silbersalze reducirt.

Zur Darstellung der Salze wurde ebenfalls die reine Säure durch Zersetzung des Bleisalzes dargestellt und wie oben bei den Krystallen angegeben verfahren.

Das *Silbersalz*.

0,480 Salz gaben:
  0,301 Silber = 62,71 Ag.

0,462 Salz gaben:
  0,292 Silber = 62,93 Ag.

0,426 Salz gaben:
  0,267 Silber = 62,69 Ag.

oder:

3 At.	AgO	= 348	62,91 Ag.
1 „	Säure	= 167	
		515	

Das *Bleisalz*, mit salpetersaurem Bleioxyd erhalten und bei 110° getrocknet.

0,513 Salz gaben:
  0,464 schwefelsaures Bleioxyd = 66,78 PbO.

0,620 Salz gaben:
  0,563 schwefelsaures Bleioxyd = 66,75 PbO.

[redacted]

1,315 Salz gaben:

0,534 Kohlensäure = 11,08 C.

0,093 Wasser = 0,79 H.

3 At.	PbO	=	334,5	66,70	66,78	66,75
10 „	C	=	60	11,99	11,08	
3 „	H	=	3	0,59	0,79	
13 „	O	=	104	20,92		
			501,5	100,00		

Das *Barytsalz*, bei 110° getrocknet.

0,625 Salz gaben:

0,465 kohlensauren Baryt = 57,68 BaO.

Das wasserfreie Salz enthielt 57,72 BaO.

Die *reine Säure*, durch Zersetzung des Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff erhalten, kommt ebenfalls in allen Verhältnissen mit der aus den Krystallen erhaltenen überein, so dass an der Identität beider nicht gezweifelt werden kann. Ich habe bei den Krystallen angegeben, dass, wenn man dieselben längere Zeit einer Temperatur von 140—150° aussetzt, die Verbindung nach dem Erkalten nicht mehr fest wird; sie kommt dann, was die äusseren Verhältnisse anbetrifft, ganz mit der soeben beschriebenen überein, woraus folgt, dass der Aether der Säure in 2 verschiedenen Modificationen, in einer festen und einer flüssigen, auftritt.

Zusammenstellung der erhaltenen Resultate.

Die Krystalle	$3AeO, C_{10}H_3O_{13}$.
Das Silbersalz	$3AgO, C_{10}H_3O_{13}$.
Das saure Silbersalz	$2AgO, HO, C_{10}H_3O_{13}$.
Das Bleisalz	$3PbO, C_{10}H_3O_{13}$.
Das basische Bleisalz	$7PbO, C_{20}H_5O_{25}$.
Das Barytsalz	$3BaO, C_{10}H_3O_{13}$.
Das Kalksalz	$3CaO, C_{10}H_3O_{13} + 2$ aq.
Das Kalisalz	$3KO, C_{10}H_3O_{13}$.
Das saure Kalisalz	$2KO, HO, C_{10}H_3O_{13}$.

Diese Versuche mögen vorläufig genügen zur Charakterisirung der Säure und ihrer Verbindungen mit dem Aethyloxyd. Die zweite Abhandlung wird die Resultate der näheren Untersuchung der Säure, deren Zersetzungsproducte und Salze enthalten. Ich schlage vor, die neue

Säure *Desoxalsäure* zu nennen. Unter allen organischen Säuren hat dieselbe die grösste Aehnlichkeit mit den sogenannten Fruchtsäuren, namentlich mit der Aepfelsäure, zu denen sie jedenfalls gerechnet werden muss. Von der Aepfelsäure und Weinsäure unterscheidet sie sich aber dadurch, dass sie nicht zweibasisch, sondern, wie die Citronensäure, dreibasisch ist. So lange die Eigenschaften der Säure und besonders ihre Zersetzungsproducte nicht näher ermittelt sind, halte ich es für gerechtfertigt, ihre Zusammensetzung nur durch die empirische Formel auszudrücken.

Eine genaue Einsicht in den Zersetzungsprocess, welcher durch die Einwirkung des Natriumamalgams auf den Oxaläther stattfindet, lässt sich erst gewinnen, wenn sämmtliche Producte bekannt sind, welche gleichzeitig durch denselben gebildet werden. Was jedoch die Bildung der neuen Säure anbetrifft, so erfolgt dieselbe zweifellos durch Desoxydation der Oxalsäure, wesshalb ich auch für dieselbe den Namen Desoxalsäure gewählt habe. Ich glaube nicht, dass in der durch die Einwirkung des Amalgams auf den Oxaläther entstandenen Masse die Säure schon als solche enthalten ist; der Wasserstoff müsste dann aus dem Aethyloxyd stammen, was zwar nicht unmöglich, aber nicht wahrscheinlich ist. Die Zusammensetzung derselben lässt sich auch ausdrücken mit: $C_{10}O_{10} + 3HO = C_{10}H_3O_{13}$. Ich vermuthe desshalb, dass sich die Säure erst bildet, wenn die Masse mit wasserhaltigem Aether und Wasser in Berührung kommt. Wie bereits erwähnt, enthält die durch Wasser aus der ätherischen Flüssigkeit ausgeschiedene schmierige Masse jedenfalls 2 Natronsalze, nämlich das schwer lösliche oxalsaure Natron und ein in Wasser leicht lösliches Salz. Nimmt man an, es entstehe neben anderen Producten aus dem Oxaläther das mit dem Kohlenoxyd polymere Radical $C_{10}O_{10}$, mit welchem 3 Atome Aether-Natron sich vereinigen, so hat man $C_{10}O_{10} + 3(AeO, NaO)$; kommt diese Verbindung mit Wasser in Berührung, so kann sie durch Aufnahme von 3 At. Wasser zerfallen in $C_{10}H_3O_{13}, 3AeO$, unter Abscheidung von $3NaO$,

welches sogleich zur Bildung von Natronsalzen verwandt wird; ich enthalte mich jedoch über die Zusammensetzung der zuerst erhaltenen Masse aller weiteren Vermuthungen, deren Richtigkeit wohl kaum durch directe Versuche sich ermitteln lässt. Nur so viel steht fest, die Säure entsteht durch Reduction der Oxalsäure, und in dieser Beziehung scheint mir die Bildung derselben eine allgemeine physiologische Bedeutung zu haben, indem sie Aufschluss über die Bildung der Fruchtsäuren in dem Pflanzenreiche geben kann. Ebenso wie aus der Oxalsäure kann die Säure auch durch Reduction der Kohlensäure entstehen, und es ist in hohem Grade wahrscheinlich, dass die Kohlensäure das erste Material zur Bildung von Oxalsäure ist: $C_2O_4 - O = C_2O_3$. Ebenso wie die Desoxalsäure aus der Oxalsäure kann Aepfelsäure aus der Ameisensäure hervorgehen: $C_8H_4O_{12} - O_4 = C_8H_4O_8$. Wenn ich mich nicht irre, so war es Liebig, welcher schon vor vielen Jahren die Vermuthung ausgesprochen, dass die Oxalsäure die primitive Säure sei, aus welcher die höheren Fruchtsäuren entstehen. Aber Oxalsäure und Ameisensäure gehören zu de niedrigsten Gliedern in der Reihe der organischen Säure überhaupt. Wie in dem vorliegenden Falle das Natriu die Reduction der Oxalsäure bedingt, erfolgt dieselbe dem Pflanzenreiche durch das Sonnenlicht bei Anwese heit von Basen unter Ausscheidung des Sauerstoffs. gehört wohl nicht in das Reich der Ungereimtheiten, w man annimmt, dass bei der Bildung der Fruchtsäuren der von den Pflanzen aufgenommenen Kohlensäure Anwesenheit von Wasser zuerst Oxalsäure und Amei säure entstehen, und diese dann durch weitere Redu und polymere Umsetzungen in die höheren Fruchts umgewandelt werden, Daraus würde dann weiter f dass ihre Bildung in der Natur sehr einfach von s geht und sich dieselbe kaum die Mühe giebt, sie in Weise zu combiniren, wie man aus den Formeln sch sollte, welche man in der letzten Zeit über deren mensetzung aufgestellt hat. Die Aufgabe der Wisse ist: Klarheit und Einfachheit in die Masse der Tha zu bringen. Dieses Ziel wird aber sicher nicht

wenn man glaubt, jede Veränderung, welche eine organische Verbindung unter den verschiedenartigsten Einflüssen erleiden kann, durch die Formel ausdrücken zu müssen, und hoffentlich wird die Zeit wieder kommen, in der man immer mehr einsehen wird, dass das Wesen der Chemie doch noch wo anders zu suchen ist, als in Formelmacherei. Aber als guter preussischer Unterthan halte ich an dem Grundsatze fest, dass auch im Reiche der Wissenschaft Jeder nach seiner Façon muss selig werden können, d. h. dass Jedem gestattet sein muss, sich die Resultate derselben nach seiner besonderen Anschauungsweise zurecht zu legen, und so ist es denn meine Meinung, dass die Radicaltheorie in ihrer ursprünglichen Form, jedoch mit den Modificationen, welche der Fortschritt der Wissenschaft unumgänglich nöthig macht, auch heute noch vollkommen ausreicht zur Erklärung der chemischen Thatsachen; dass sie stets einen einfachen Ausdruck wählt und keiner individuellen Betrachtungsweise vorgreift, ist ein Vorzug, den sie vor jeder anderen Theorie voraus hat.

XIII.
Notiz über phosphorisches Leuchten des Fleisches.

Von

W. Hankel.

(Aus d. Berichten d. Königl. sächs. Gesellschaft d. Wissensch. 1861.)

Die bekannt gewordenen Fälle, wo ein phosphorisches Leuchten des Fleisches von Säugethieren beobachtet worden, scheinen nicht sehr zahlreich zu sein. Einige wenige ältere Beobachtungen über diesen Gegenstand finden sich in dem Werke über die Phosphorescenz der Körper von Placidus Heinrich (III, p. 382) und in Gmelin's Chemie (I, p. 180) zusammengestellt; diesen ist noch die

im Jahre 1853 von Heller in Wien gemachte Mittheilung über Würste, welche im Finstern ein sehr helles, über ihre ganze Oberfläche ausgedehntes grünes Licht verbreiteten hinzuzufügen. (Heller, Archiv für phys. u. pathol. Chemie und Mikroskopie, Jahrg. 1853, Heft 1; Fechner, Centralbl. 1853, p. 807.) Es dürfte daher die folgende Notiz, nicht ganz ohne Interesse sein.

In der Mitte des Januar dieses Jahres war an einem Sonnabend von einem der grössten Fleischer Leipzigs gehacktes Rind- und Schweinefleisch gekauft worden. Die beiden Fleischarten, noch gesondert, aber, wenigstens das Schweinefleisch, mit Salz und Kümmel bereits vermengt, sollten am Sonntag zur Mahlzeit zubereitet werden. Als die Magd am Morgen die Schüssel mit dem Fleische aus der etwas dunklen Speisekammer herausnahm, fand sie den einen Theil des Fleisches leuchtend, worauf die Schüssel mit ihrem Inhalte mir übersandt wurde.

Eine sofort vorgenommene Untersuchung ergab nun, dass bloss das Schweinefleisch, nicht aber das Rindfleisch leuchtete, und durch mikroskopische Beobachtungen wurde festgestellt, dass weder Infusorien noch Kryptogamen an dem leuchtenden Fleische nachzuweisen waren. Das Fleisch erschien frisch und ohne fauligen Geruch; auch habe ich an diesem Tage keine Krystalle von phosphorsaurer Ammoniak-Talkerde wahrgenommen, die vielmehr erst am Montag Abend, nachdem das Fleisch am Sonntag mehrere Stunden lang in der warmen Stube gestanden hatte, sich zeigten.

Als nach Eintritt der Nacht die Untersuchung von Neuem begonnen wurde, hatte die Intensität des Leuchtens zugenommen, und schien während des Verbleibens in der warmen Stube im Laufe der nächsten Stunden noch beträchtlich zu wachsen. Das Licht war silberweiss, und sein Glanz so stark, dass man in dem sonst völlig dunklen Raume die in der Nähe des Fleisches liegenden Gegenstände deutlich zu erkennen und mit der Spitze einer Pincette einzelne besonders durch ihre Helligkeit ausgezeichnete Punkte zu fassen vermochte.

Ward mit einem Messer ein Theil der leuchtenden Masse hinweggenommen, so erschien die verletzte Stelle je nach den Umständen dunkel oder doch stets weniger leuchtend als die unverletzten Theile der Oberfläche; mit der Zeit verminderte sich der Unterschied und späterhin war die Stelle nicht mehr zu erkennen. Hiernach zeigten also vorzugsweise die an der Oberfläche in Berührung mit der Luft befindlichen Fleischmassen den leuchtenden Zustand.

Brachte man die stärkst leuchtenden Punkte mit der Pincette auf ein Stückchen Glas, so ergab die Untersuchung mit freiem Auge oder mittelst einer schwachen Lupe, dass das Leuchten nicht von Muskeltheilen, sondern von kleinen schmierig aussehenden Massen ausging. Unter dem Mikroskope konnte im finstern Zimmer selbst bis zu 400facher Vergrösserung das Leuchten deutlich wahrgenommen werden. Begann man mit sehr schwachen Vergrösserungen, die man nach und nach verstärkte, so löste sich die ursprünglich beim Betrachten mit blossen Augen oder einer nur schwachen Lupe als gleichförmig erscheinende leuchtende Substanz in einzelne stärker leuchtende, auch wohl durch dunkle Stellen getrennte Massen auf.

Die Beobachtungen unter dem Mikroskope im Finstern haben grosse Schwierigkeit, indem das Auge oft nicht gehörig accommodirt ist und die richtige Stellung oberhalb des Oculars nicht leicht findet. Am Besten stellt man das Object unter hinreichender Beleuchtung mittelst einer Lampe ein, und verkleinert und entfernt dann dieselbe, während das Auge seinen Ort über dem Oculare unverrückt zu behalten sucht. Durch geringes Verschieben des Objectes gelingt es meistens bald, die leuchtenden Theilchen ins Gesichtsfeld zu bringen. Sehr vortheilhaft ist bei diesen Versuchen das Gaslicht, dessen Helligkeit man allmählich so weit verringern kann, dass das übrigbleibende kleine blaue Flämmchen durch sein ausserordentlich schwaches Licht keinen störenden Einfluss mehr auszuüben vermag. Das Fortbrennen der Flamme, dem Spiegel des Mikroskops gegenüber, gewährt aber die Füglichkeit, in jedem Augenblicke wieder etwas mehr Licht zu

geben, wenn das Auge die richtige Stellung über dem Oculare verloren haben sollte.

Aller sorgfältigen Beobachtung ungeachtet zeigte sich auch an diesem Abend kein eigenthümliches thierisches oder pflanzliches Gebilde, von dem das Leuchten hätte herrühren können. Heller leitet das Leuchten thierischer Substanzen von einem Pilze her, den er mit dem Namen der *Sarcina noctiluca* bezeichnet. Da ich mir jedoch den betreffenden Jahrgang seines Archivs für physiologische und pathologische Chemie und Mikroskopie nicht zu verschaffen vermocht, und die Schlussergebnisse, zu denen er gelangt, nur aus Fechner's Centralblatt für 1853 p. 1012 kenne, so weiss ich nicht, welche Formen er diesem Pilze beilegt, da er in diesen Schlussergebnissen keine Beschreibung desselben giebt.

Deckte ich die leuchtende Fettmasse mit einem Deckglase zu, und drückte dasselbe fest auf, so zeigte sich die Masse unter dem Mikroskope nur noch am Rande, wo sie mit der Luft in Berührung stand, leuchtend; es schienen mir niemals besondere Theile zu sein, von denen das Leuchten ausging, sondern eben die schmierig fettige Masse in ihrer Berührung mit der Luft.

Als ein Theil der leuchtenden Masse in einem Glase mit destillirtem Wasser von der Temperatur des Zimmers übergossen wurde, erschien nach einer halben Stunde das Leuchten nicht merklich geändert. Selbstverständlich ist jedoch eine genaue Angabe unmöglich, indem sich eine scharfe Vergleichung auf so lange Zeit hin nicht ausführen lässt. Nach ¾ Stunden war bereits eine deutliche Abnahme in der Intensität des Lichtes eingetreten; nach 2½ Stunden fand ich die Masse immer noch leuchtend, wenn auch beträchtlich schwächer. Das Wasser nahm von der leuchtenden Substanz Nichts auf, leuchtete selbst nicht.

Mit Olivenöl übergossen zeigte sich nach 10 Minuten keine merkliche Abnahme des Leuchtens, die auch nach ½ Stunde noch nicht deutlich hervortrat. Nach ¾ Stunden dagegen war die Intensität offenbar etwas geringer; nach 2 Stunden fand ich das Fleisch immer noch stark leuch-

tend; am nächsten Abend jedoch, bis wohin das Fleisch vom Oele bedeckt zwischen den Doppelfenstern des Zimmers gestanden hatte, war jede Spur eines Leuchtens verschwunden. Ebenso wie das Wasser nahm das Oel von der leuchtenden Substanz Nichts auf und leuchtete auch an seiner Oberfläche nicht.

Während Wasser und Oel die leuchtende Eigenschaft des Fleisches nur langsam vernichteten, geschah diess viel schneller durch Aether, Alkohol und Kalilösung.

Wurde ein Theil der leuchtenden Masse mit Aether übergossen, so begann das Leuchten sofort abzunehmen, war nach einer halben Minute noch mässig stark, dagegen nach 3 bis 4 Minuten vollständig verschwunden.

Aehnlich verhielt sich das Fleisch gegen absoluten Alkohol.

In verdünnter Kalilösung verschwand das Leuchten sehr schnell; in concentrirter sofort bei der Berührung mit dieser Flüssigkeit.

Das Temperaturintervall, innerhalb dessen der Process des Leuchtens eintritt, ist sehr beschränkt; während ihn mässige Wärme erhöht, wird er durch Kälte und höhere Temperatur vernichtet.

Auf den Boden eines kleinen Trinkglases wurde ein Theil der leuchtenden Fleischmasse gebracht und dort seitlich mässig angedrückt, so dass das Glas umgestülpt und das Leuchten durch den Boden beobachtet werden konnte; das Glas wurde dann mit der Oeffnung nach unten auf einen Teller gestellt und mit Eis und Schnee umgeben, die aber nicht mit der Fleischmasse in Berührung kamen. Bereits nach 7 Minuten war das Leuchten kaum noch wahrnehmbar, wozu freilich auch das Beschlagen des Glases einen Theil beitragen mochte. Als die Herren Prof. E. H. Weber und Bacc. med. Kohlschütter das leuchtende Glas unmittelbar auf Schnee legten und daselbst längere Zeit liegen liessen, dauerte das Leuchten auf beiden Seiten und namentlich auch auf der Seite fort, die dem Schnee unmittelbar zugekehrt war. Unter Wasser und Oel, bei einer Temperatur von $+9^{0}$ R., sahen sie das Leuchten fortdauern.

[redacted]

Wurde das Fleisch von dem kälteren Vorsaale, wo es am Tage gestanden, in die geheizte Stube gebracht, so erschien das Licht, wie schon bemerkt, nach und nach lebhafter. Dagegen reichte schon eine Temperatur, die wahrscheinlich noch nicht einmal 30° R. zu betragen braucht, hin, um das Leuchten aufhören zu lassen. Als ein etwas leuchtendes Fleisch enthaltendes kleines Becherglas in Wasser von 42° R. getaucht wurde, war alles Licht verschwunden, als ein mit seiner Kugel in das Fleisch eingedrücktes Thermometer 32° zeigte; man darf wohl annehmen, dass die Temperatur der Oberfläche des Fleisches noch geringer war. Bei einem späteren Versuche, wo ein dünnes Streifchen leuchtendes Fischfleisch an die Seitenwand eines Probirgläschens gelegt, und letzteres nach Verschluss mittelst eines Korkes unter warmes Wasser getaucht wurde, erlosch das Licht schon, wenn das Wasser kaum eine Temperatur von 30° R. besass, trat aber nach dem Erkalten wieder ein. Herr Prof. E. H. Weber und Herr Bacc. med. E. Kohlschütter erhielten bei den von ihnen mit demselben Fleische gemeinschaftlich angestellten Versuchen dasselbe Resultat, als es 5 Minuten lang in einer von beiden übereinandergelegten Händen gebildeten Höhle gelegen hatte. Als ich das leuchtende Schweinefleisch mit Wasser von 32° R. unmittelbar übergoss, so verschwand das Leuchten in weniger als einer halben Secunde; mit Wasser von 45° übergossen, ward die Substanz augenblicklich dunkel. Die Herren Weber und Kohlschütter sahen Fleisch, dessen Licht durch Eintauchen in Wasser oder Oel von 29° R. fast augenblicklich erloschen war, an der Luft allmählich wieder leuchtend werden; indessen erreichte die Intensität des Lichts in einer halben Stunde nicht ganz den früheren Grad. Hatte dagegen das Fleisch durch Benetzen mit Alkohol seine leuchtende Eigenschaft verloren, so erhielt es dieselbe auch nach dem Abspülen mit Wasser nicht wieder.

Durch das öftere und länger andauernde Aufbewahren des gehackten Schweinefleisches im warmen Zimmer trat sehr bald eine starke Fäulniss ein, die aber, wie auch

sonst bekannt, den Lichtentwickelungsvorgang nicht verstärkte; derselbe nahm mit ihrem Eintreten ab. Noch nach acht Tagen, wo ich das Fleisch endlich der starken Fäulniss wegen fortwerfen musste, habe ich leuchtende Massen darin wahrgenommen.

Das neben dem leuchtenden Schweinefleisch liegende gehackte magere Rindfleisch ward von dem ersteren nicht angesteckt, sondern blieb fortwährend dunkel.

Zur Fortsetzung der Untersuchung suchte ich mir einen leuchtenden Fisch zu verschaffen, den ich auch bald in einer Sendung frischer Dorsche fand.

Wurde ein Stück leuchtendes Fischfleisch unter das Mikroskop gebracht, so erschien die ganze Masse leuchtend; es waren nicht blos einzelne leuchtende Partien, wie beim Schweinefleisch, wo dieselben wahrscheinlich auch nur durch die Vertheilung des Fettes beim Hacken getrennt worden waren. Legte man ein Stück Haut auf den Objectträger, so konnte man im eigenen Lichte desselben deutlich die kleinen dunkelbraunen strahligen Flecken erkennen. Beim ersten Anblick nahm es sich so aus, als ob das Fleisch in seiner ganzen Masse leuchtete; wie weit jedoch in Wirklichkeit der Lichtprocess ins Innere des Fleisches eingedrungen, dürfte bei dem starken Durchscheinen der Masse nicht leicht zu entscheiden sein.

Einzelne Punkte an der Hautfläche und besonders auf dem silberfarbenen Peritonäum der Bauchhöhle (ich hatte den Fisch der Länge nach gespalten) leuchteten vorzugsweise hell; unter das Mikroskop gebracht liess sich aber in der schleimigfettigen Masse nichts Eigenthümliches auffinden.

Ward ein Stück in seiner ganzen Ausdehnung leuchtendes Fischfleisch, das einen sehr stark leuchtenden Punkt enthielt, auf einem kleinen Uhrglase unter den kaum 1½ C.-Z. haltenden Recipienten einer Luftpumpe gesetzt so nahm beim Evacuiren die Lichtintensität ab, verschwand aber selbst bei Verdünnung bis auf 2 oder 3 Mm. Druck und nach längerer Dauer derselben nicht ganz, während Hulme (Gilb. Ann. XII, 308) unter ähnlichen Verhältnissen ein gänzliches Verlöschen beobachtet zu haben an-

giebt. Namentlich wurde der stark leuchtende Punkt sehr geschwächt, so dass sein Ort auf der mattglimmenden Fläche wenig erkennbar war. Bei raschem Zutritte der Luft blitzte er plötzlich wieder auf, und auch die übrige Masse erhielt gleichzeitig ihre frühere Lichtstärke wieder.

Dagegen erlosch das Licht vollständig, wenn der Recipient zur Entfernung alles Sauerstoffes mehrere Male mit reiner Kohlensäure gefüllt und leergepumpt wurde; aber auch jetzt verschwand das Licht nicht sogleich beim Auspumpen, sondern erst nach einiger Zeit. Beim Zulassen von atmosphärischer Luft trat sofort der frühere Lichtglanz wieder auf.

Wurde aber unter einer Glasglocke neben einem Stücke leuchtenden Fleisches etwas Schwefel verbrannt, so war nach dem Klarwerden des Inhalts der Glocke jede Spur des Leuchtens vernichtet, und auch auf Zutritt von atmosphärischer Luft blieb Alles finster.

Die Versuche über das Verhalten des leuchtenden Fleisches in luftverdünntem Raume zeigten, dass keine grosse Sauerstoffmenge nöthig ist, um ein starkes Leuchten hervortreten zu lassen. Konnte ich also auch das Resultat voraussehen, so glaubte ich dennoch den Versuch ausführen und das Fleisch der directen Wirkung des Sauerstoffs aussetzen zu müssen, namentlich da Heller unter seinen Resultaten (Fechner's Centralblatt 1853, p. 1013) anführt: dass reiner Sauerstoff das Licht verstärke. Bei vergleichenden Versuchen mit zwei nahe gleichstark leuchtenden Fleischmassen, von denen die eine in der Luft liegen blieb, die andere aber unter eine Glocke gebracht wurde, in welche mittelst eines Aspirators reiner Sauerstoff gesogen werden konnte, zeigte sich in der Lichtintensität des unter der Glocke befindlichen Stückes auch nach reichlichem Zuflusse von Sauerstoff keine Zunahme. Man muss sich bei diesem Versuche sehr hüten, durch verschiedene Theile der Glocke zu blicken, weil diese möglicherweise das Licht ungleich schwächen.

Zur Beantwortung der Frage, ob nicht vielleicht ein ozonisirter Sauerstoff das Leuchten des Fleisches vermehren würde, leitete ich den Sauerstoff bevor er in die Glocke

trat, unter welcher das Fleisch lag, durch einen Ozonapparat. Derselbe bestand aus zwei ineinandergeschobenen Glasröhren, zwischen denen der Sauerstoff hindurchgeleitet wurde, die äussere Röhre war auf ihrer äusseren, die innere auf ihrer inneren Fläche mit Stanniol belegt, und beide Belegungen standen mit den beiden Enden der Inductionsspirale eines sehr kräftigen Inductionsapparates in Verbindung, so dass das Gas stark ozonisirt ward. Aber auch jetzt zeigte sich das Leuchten des Fleisches nicht vermehrt.

Ein Versuch mittelst des leuchtenden gehackten Schweinefleisches den Inhalt einer frischen Bratwurst in gleichen Zustand zu versetzen, hatte nicht den gewünschten Erfolg. Dagegen gelang es, ein einige Millimeter dickes Stück Schweineflaum (Fett aus dem Gekröse), das 2 bis 3 Stunden in schwachem Salzwasser gelegt hatte, durch Aufstreichen der leuchtenden Fischmasse ebenfalls zum starken Leuchten zu bringen, während andere umliegende, ganz ähnlich behandelte Stücke den Zustand nicht annahmen. Das leuchtende Fettstück sah im Dunkeln porcellanartig durchscheinend aus; das Leuchten schien ebenso wie beim Fischfleische sich auch in eine gewisse Tiefe der Masse zu erstrecken.

Die vorstehenden Versuche griffen in Folge des häufigen, meist plötzlichen Wechsels von fast absoluter Dunkelheit und sehr hellem Lichte die Augen stark an; ich habe mich dadurch genöthigt gesehen, die Untersuchung einstweilen zu unterbrechen, beabsichtige jedoch, dieselbe sobald als möglich wieder aufzunehmen.

XIV.

Zur Frage über die sogenannte künstliche Umwandlung chondrogenen Knorpels in collagenen.

Von

Max Schultze, ord. Prof. der Anatomie in Bonn.

(Aus Virchow's Archiv für pathologische Anatomie u. Physiologie und für klinische Medicin. 20. Band. Vom. Verf. mitgetheilt.)

Die Mittheilungen von Friedleben in der Zeitschrift für wissensch. Zoologie, X, 20, und die von Trommer in dem letzten Hefte dieses Archives, nach welchen Knorpel durch Behandeln mit verdünnter Salzsäure, Schwefelsäure und Phosphorsäure aus dem chondrogenen in den collagenen Zustand umgewandelt werden soll, veranlassen mich, an eine denselben Gegenstand betreffende Beobachtung zu erinnern, welche ich vor längerer Zeit veröffentlicht habe und die den genannten Forschern unbekannt geblieben zu sein scheint.

In dem von mir in Liebig und Wöhler's Annalen der Chemie 1849, LXXI, publicirten Aufsatze, „über die Einwirkung von Zucker und Schwefelsäure auf organische Substanzen“, in welchem ich die Bedeutung der durch diese Agentien an Eiweissstoffen hervorzurufenden rothen Färbung als *mikrochemisches Reagens auf Eiweissstoffe* erörtert habe, findet sich auf p. 275 die Notiz: „Sehr auffallend war aber, dass der so behandelte (mit *verdünnter Kalilauge* bei 30—40° C. digerirte) Knorpel, nachdem die Kalilauge vollständig aus demselben entfernt war, beim Kochen mit Wasser kein Chondrin mehr gab, sondern einen Leim, welcher sich in seinen chemischen Eigenschaften dem Glutin ganz gleich verhielt, auch noch gelatinirte.“

Es handelt sich bei dieser Beobachtung allem Anschein nach um dieselbe Veränderung des Knorpels, welche Friedleben und Trommer durch Einwirkung von *Säuren* erzielten. Dieselbe ist in Schlossberger's Versuch

einer allgemeinen und vergleichenden Thierchemie p. 85 citirt, und als der erste gelungene Versuch einer künstlichen Umbildung von Chondrogen in Collagen bezeichnet.

Ich legte einigen Werth auf diese Beobachtung und liess sie Ausgangspunkt einer Reihe von Versuchen sein, deren spätere Veröffentlichung ich versprach. Mittlerweile hat sich der Stand der Frage nach der während der Verknöcherung eintretenden Umwandlung des Chondrin gebenden in den Glutin gebenden Knorpel durchaus verändert. Damals konnte man an einen directen chemischen Uebergang beider Knorpelarten denken, und es schien von Interesse, diesen Uebergang auch ausserhalb des Organismus einzuleiten. Die neueren Arbeiten, zumal H. Müller's genaue Beobachtungen über den histiologischen Vorgang beim Verknöcherungsprocess lassen keinen Zweifel, dass der chondrogene Knorpel durch ein *ganz neues Gewebe*, die osteoide Bindesubstanz, wenigstens zum grössten Theile *verdrängt* wird. Dass diese *collagen* sei, scheint uns nicht zweifelhaft. Jedenfalls scheint Friedleben den versuchten Beweis ihrer *chondrogenen* Natur schuldig geblieben, wie auch schon Trommer hervorgehoben hat.

Es muss fraglich erscheinen, ob die Natur überhaupt jemals die Umwandlung von chondrogener in collagene Substanz anstrebt, ob eine solche überhaupt möglich ist. Jedenfalls dürfte es sich bei derartigen Versuchen um Darstellung von Zersetzungsproducten handeln auf Wegen, die der Organismus während des Lebens nicht einschlägt. Dennoch wird solchen Versuchen ein Werth gewiss um so weniger abgesprochen werden können, als gerade die verschiedenen leimgebenden Körper und Leimarten vom chemischen Gesichtspunkte aus wenig studirt sind. In dieser Ueberzeugung erlaube ich mir die von mir im Jahre 1849 angestellten Versuche, deren weitere Ausführung damals verhindert wurde, hier in ihrem unvollständigen Zustande nach meinen damaligen Notizen mitzutheilen.

1. *Experiment.*

Rippenknorpel eines Kalbes wurden fein zerschnitten und mit destillirtem Wasser ausgewaschen, darauf in stark

[redacted]

verdünnter Kalilauge bei 45° C. ¼ Stunde lang digerirt. Der Knorpel hatte eine kaum merkbare bräunliche Färbung angenommen, ebenso die Kalilauge; Zucker und Schwefelsäure färbte die Knorpelzellen wie im frischen Zustande roth, die Intercellularsubstanz war auch von den feinsten Schnitten von der Kalilauge noch nicht angefressen. Die filtrirte Kalilösung gab mit *Essigsäure* eine Trübung, welche erst bei grossem Ueberschuss der Säure verschwand, durch *Kaliumeisencyanür* wieder hervorgerufen und nach einigen Stunden als Niederschlag abgesetzt wurde. Einen sehr starken Niederschlag gab in der mit Essigsäure neutralisirten Kalilösung *Gerbsäure* — ein Zeichen, dass ziemlich viel organische Substanz gelöst war.

Der gut ausgewaschene Knorpel wurde 10 Stunden lang mit Wasser gekocht, wonach Alles bis auf einen feinpulverigen Rückstand, welcher aus Knorpelzellen bestand, gelöst war. Zucker und Schwefelsäure färbten die Zellen nicht roth, sondern hellbräunlich. Die Leimlösung war selbst nach dem Filtriren noch trübe, *gelatinirte* nach dem Eindampfen und Erkalten zu einer farblosen Gallerte, und verhielt sich, wie aus folgenden Reactionen hervorgeht, einer *Glutinlösung* ähnlich. Sie gab

einen Niederschlag mit	keinen Niederschlag mit
Gerbsäure (wie Glutin)	Essigsäure
Alkohol	Alaun
Pikrinsalpetersäure	basisch und neutralem essigsauren Bleioxyd
Chlorwasser	Oxalsäure
Jodtinctur	Sublimat
salpetersaurem Quecksilberoxydul (grauschwarze starke Trübung)	salpetersaurem Silberoxyd
Salzsäure und *Kaliumeisencyanür*	schwefelsaurem Kupferoxyd
Salzsäure und *Kaliumeisencyanid* (in beiden letzteren Fällen der Niederschlag löslich im Ueberschuss der Kaliumeisencyanverbindung).	schwefelsaurem Eisenoxyd und Oxydul
	Chromsäure
	Chlorbaryum.

2. *Experiment.*

Kehlkopf und Luftröhrenknorpel eines Kalbes wurden mit einem Hobel sehr fein zerschnitten, in verdünnter Kalilauge bei 50° C. 10 Minuten lang digerirt und mit vielem Wasser ausgewaschen. Die Knorpelzellen zeigten sich unter dem Mikroskop gut erhalten, dagegen war die Grundsubstanz an den Rändern der Stücke deutlich aufgelöst.

Der Knorpel wurde darauf 8 Stunden mit Wasser gekocht, die Lösung zum Theil eingedampft — gelatinirte nicht beim Erkalten. In der nicht eingedampften Lösung gab

einen Niederschlag	keinen Niederschlag
Gerbsäure (starker, zusammengeballter Niederschlag)	*Essigsäure* (Trübung, die sich beim Zusatz von mehr Säure löst)
Pikrinsalpetersäure	Alaun
Jodtinctur (geringer Niederschlag).	Alkohol
	Oxalsäure.

3. *Experiment.*

Kehlkopf und Rippenknorpel eines Kalbes und Rindes wurden auf ganz dieselbe Weise behandelt wie beim vorigen Experiment. Nach dem Digeriren mit Kalilauge waren die Knorpel braun geworden und die dünnsten Lamellen hatten sich fast ganz aufgelöst, so dass nur noch die sehr durchsichtig gewordenen Knorpelzellen zurückgeblieben waren. Diese, wie die Zellen in den noch festeren Knorpelstücken wurden beim Behandeln mit Zucker und Schwefelsäure noch recht intensiv roth. Die vom Knorpel abfiltrirte Kalilauge gab mit Gerbsäure einen sehr starken Niederschlag, mit Essigsäure neutralisirt dagegen nur eine sehr geringe Trübung, die im Ueberschuss wieder verschwand, durch Kaliumeisencyanür und -cyanid nicht wieder hervortrat.

Die vollkommen ausgewaschenen Knorpel wurden 12 Stunden lang mit Wasser gekockt. Etwa die Hälfte des Knorpels war gelöst. Die klare Flüssigkeit gelatinirte nicht beim Eindampfen und Erkalten, reagirte sauer und gab

einen Niederschlag mit	keinen Niederschlag mit
Gerbsäure (wie Glutin)	Essigsäure
Pikrinsalpetersäure	Oxalsäure
Chlorwasser	Alaun
Chromsäure	salpetersaurem Silberoxyd
Jodtinctur	schwefelsaurem Eisenoxydul
neutralem essigsauren Bleioxyd (starke Trübung)	schwefelsaurem Kupferoxyd
basisch-essigsaurem Bleioxyd (geringe Trübung)	Sublimat.
Alkohol (aus der concentrirten Lösung).	

Der Rückstand an Knorpel wurde weitere 10 Stunden gekocht, worauf er sich bis auf die Knorpelzellen gelöst hatte. Diese hingen zuweilen in grösseren Lappen zusammen, durch eine feinkörnige Substanz verbunden, ohne Zweifel ein Rest der Grundsubstanz. Mit Zucker und Schwefelsäure trat eine gelbrothe, keine rosenrothe Färbung, wie im frischen Knorpel, auf. Die etwas trübe Lösung gelatinirte nicht beim Eindampfen und Erkalten, reagirte sauer, gab

einen Niederschlag mit	keinen Niederschlag mit
Gerbsäure wie Glutin	Essigsäure
Pikrinsalpetersäure	Oxalsäure
Chromsäure	Alaun
Jodtinctur	und den anderen vorhin geführten Substanzen
Alkohol	
basisch-essigsaurem Bleioxyd	
...rem Quecksilber-	

...iment. ...erschnit

Der Knorpel wurde nach vollständigem Auswaschen mit Wasser gekocht. Schon nach 6 Stunden hatte sich Alles bis auf die Knorpelzellen gelöst. Die trübe Lösung gelatinirte beim Eindampfen. Sie gab

einen Niederschlag
mit

Essigsäure (im Ueberschuss nicht löslich)
Gerbsäure wie Chondrin
Oxalsäure
Salzsäure
Weinsteinsäure
Bernsteinsäure
Benzoësäure
Alaun, kurz verhielt sich durchaus wie eine *Chondrinlösung*.

5. *Experiment*.

Kehlkopf- und Rippenknorpel vom Kalbe und Rinde wurden fein gehobelt und mit einer Mischung von ¾ *Essigsäure* und ¼ Wasser übergossen und bei 50° C. ¼ Stunde digerirt. Die abfiltrirte Säuremischung gab keinen Niederschlag mit Gerbsäure, Kaliumeisencyanür und -cyanid. Der dem Ansehen nach nicht veränderte Knorpel verhielt sich gegen Zucker und Schwefelsäure wie frischer. Mit Wasser ausgewaschen, dann gekocht, löste er sich in 8 Stunden bis auf einen geringen Rückstand auf. Die etwas bräunliche Lösung gelatinirte nicht, reagirte sauer und gab

einen Niederschlag mit	keinen Niederschlag mit
Gerbsäure wie Chondrin	Essigsäure
Pikrinsalpetersäure	Chromsäure
salpetersaurem Quecksilberoxydul	Alaun
Chlorwasser	Sublimat
Jodtinctur	schwefelsaurem Kupferoxyd
Alkohol	schwefelsaurem Eisenoxydul
basisch - essigsaurem Bleioxyd	salpetersaurem Silberoxyd.
neutralem essigsauren Bleioxyd (letzteres erst in concentrirter Leimlösung einen Niederschlag).	

6. *Experiment.*

Rippenknorpel eines Kalbes wurden fein zersch und ausgewaschen, darauf 12 Stunden in zur Hälf Wasser verdünnter *Essigsäure* bei gewöhnlicher Temp und dann ¼ Stunde bei 50° C. behandelt. Die abf Essigsäure enthielt nur eine sehr geringe Menge durch Gerbsäure und Kaliumeisencyanür und -cyanid fällbare Substanzen aufgelöst, die zum grössten Thei essigsaurem Kalk bestanden.

Der ausgewaschene Knorpel löste sich beim K schon nach 4 Stunden zu einer trüben, beim Einda nicht gelatinirenden Flüssigkeit. Diese gab

einen Niederschlag mit	keinen Niederschl mit
Gerbsäure wie Chondrin	*Essigsäure* (Trübung im schuss löslich)
Pikrinalsalpetersäure	*Oxalsäure* (ebenso)
salpetersaur. Quecksilberoxydul	*Salzsäure* u. *Kaliumeisen*
Alkohol	*Chromsäure*
basisch-essigsaurem Bleioxyd (im Ueberschuss nicht löslich)	*Alaun*
neutralem essigsauren Bleioxyd (im Ueberschuss leicht löslich)	*Sublimat*
schwefelsaurem Eisenoxyd	*Jodtinctur*
schwefelsaurem Eisenoxydul.	*schwefelsaurem Kupferox*
	Weinsteinsäure
	Bernsteinsäure
	Benzoësäure.

7. *Experiment.*

Rippenknorpel eines Kalbes wurden fein zersch ausgewaschen und mit verdünnter Salzsäure (1 T 9 Th. Wasser) bei 50° C. ½ Stunde digerirt. Die enthielt neben Kalk nur Spuren von organischer Gerbsäure als Trübung sich ausscheidender Substan

Der dem Ansehen nach nicht veränderte Knorpel ausgewaschen und ausgekocht, dann mit neuem W angesetzt und 3 Stunden gekocht, worauf sich Al auf einen geringen Rückstand gelöst hatte. Eine thümliche schmierige Substanz, welche auch sch

dem vorigen Essigsäure-Experiment beobachtet worden, giebt der Lösung eine Emulsionstrübung. Der Leim gelatinirte nicht beim Eindampfen. Die Lösung gab

einen Niederschlag mit	keinen Niederschlag mit
Gerbsäure (wie Chondrin)	Essigsäure
Pikrinsalpetersäure	Alaun
Alkohol	Oxalsäure
Jodtinctur	Weinsteinsäure
salpetersaurem Quecksilberoxydul	Salzsäure
basisch - essigsaurem Bleioxyd (im Ueberschuss nicht löslich)	Chromsäure
neutralem essigsauren Bleioxyd (im Ueberschuss leicht löslich).	Sublimat
	schwefelsaurem Kupferoxyd
	schwefelsaurem Eisenoxyd
	schwefelsaurem Eisenoxydul
	salpetersaurem Silberoxyd.

Von dem eingedampften syrupdicken Leim wurde ein alkoholisches Extract bereitet, aus welchem weder Leimzucker noch Leucin krystallisirte. Doch roch das Eingedampfte ganz eigenthümlich süsslich, nicht nach Leim, so dass es schien, als müsse der Leim bereits wesentlich verändert sein.

8. *Experiment.*

Rippenknorpel eines Kalbes wurden zerkleinert und ausgewaschen, sodann mit einer mässig concentrirten Lösung von *Oxalsäure* übergossen, 13 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen, sodann $\frac{1}{4}$ Stunde bei 50° C. digerirt. Der sorgfältig ausgewaschene Knorpel, an dem keinerlei Veränderung wahrzunehmen war, wurde gekocht und löste sich innerhalb 3 Stunden auf. Es blieb eine ähnliche schmierige, fetttropfenartig auf der Lösung schwimmende Masse zurück, wie bei den vorigen Experimenten. Die Flüssigkeit gelatinirte nicht beim Eindampfen. Sie gab genau *dieselben Reactionen* wie die Lösung, welche im vorigen Experiment erhalten wurde.

[redacted]

9. *Experiment.*

Rippenknorpel eines Kalbes wurden ausgewaschen und bei 100° getrocknet. Nach 8 Tagen in Wasser gelegt, nahmen sie das Ansehen wie frischer Knorpel an. Diese wurden in *Phosphorsäure*, wie sie officinell ist, bei 30° C. ¼ Stunde digerirt. Der Knorpel hatte sich dem Ansehen nach nicht verändert, die Säure enthielt viel Kalk. Nach möglichst vollständigem Auswaschen gekocht, löst der Knorpel sich schon in *einer* Stunde auf, es blieb ausser Knorpelzellen nur die schmierige Substanz wie im vorigen Experiment zurück.

Die Lösung verhielt sich wieder genau wie die im Experiment 7 und 8.

Aus diesen Experimenten, so fragmentarisch sie sind, lässt sich doch, wie ich glaube, so viel schliessen, dass die Veränderung, welche der Knorpel durch Digeriren mit Kalilauge oder den angewandten Säuren erleidet, durchaus noch keine solche ist, dass wir ihn dem Glutin gebenden Knorpel vollständig gleich setzen dürfen. Ganz abgesehen davon, dass die durch Kochen dieses Knorpels erhaltene Lösung bei Anwendung von Säuren nie, bei Anwendung von Kalilauge nur in einem Falle (Experiment 1) gelatinirte, stimmen die Reactionen derselben mit einer Glutinlösung durchaus nicht in allen Punkten überein. Dem Glutin am nächsten stehen die nach *Kali*behandlung erhaltenen, entfernter die nach *Säure*anwendung dargestellten Flüssigkeiten. Dagegen stimmen die letzteren unter sich sehr genau überein, es mochte Salzsäure, Essigsäure, Oxalsäure oder Phosphorsäure benutzt worden sein. Alle zwar, sowohl die der ersten als die der zweiten Art, stehen einer *Glutin*lösung darin nahe, dass sie durch Essigsäure, Oxalsäure und Alaun nicht gefällt werden. Während aber die ersteren gegen *Gerbsäure* ganz wie Glutin reagiren, werden sie doch durch Sublimat, welches Glutinlösungen stets fällt, nicht verändert. Und die letzteren zeigen nicht einmal gegen Gerbsäure die charakteristische Glutinreaction, indem durch sie nur Trübung, aber kein fester geballter Niederschlag hervorgerufen wird. Ist so

schon in den Hauptreactionen eine nicht unerhebliche Differenz vorhanden, so treten in manchen minder charakteristischen vollends grosse Verschiedenheiten auf. So ist z. B. das Verhalten des durch Säureeinwirkung veränderten Knorpelleimes gegen basisch und neutrales essigsaures Bleioxyd durchaus nicht dasjenige des Glutins, sondern vielmehr ganz das des Chondrins geblieben, während wieder die Niederschläge mit salpetersaurem Silberoxyd, schwefelsaurem Kupferoxyd, Eisenoxyd und Eisenoxydul ausbleiben, die doch in jeder Chondrinlösung auftreten.

Man sieht daraus, dass wir es hier, namentlich bei der Säureeinwirkung, durch welche auch der Geruch des Leimes vollständig umgeändert wird und manche Erscheinungen auftreten, welche auf eine gründliche Umsetzung deuten, mit recht complicirten Vorgängen zu thun haben, welche durchaus nicht als einfache Umwandlung des chondrogenen in den collagenen Knorpel angesehen werden dürfen.

XV.
Ueber das Tyrosin.

Die neueren Versuche G. Städeler's über diesen Körper (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXVI, 57) theilen wir nachstehend mit.

Das Material dazu gewann der Verf. aus Hornspähnen, welche mit 2 Th. einer verdünnten Schwefelsäure (1 Vol. Säure und 4—4½ Vol. Wasser) hinreichend lange gekocht wurden. Nach erfolgter Zersetzung, die auf 6 Pfd. Spähne etwa 16 Stunden Kochens erfordert, wurde die zuvor mit dem doppelten Volum Wasser verdünnte Flüssigkeit mit dünnem Kalkbrei bis zur alkalischen Reaction vermischt, durch einen Spitzbeutel geseiht und der Rückstand nach dem Abpressen nochmals mit heissem Wasser ausgezogen.

Die alkalische Lösung verdampft man kochend auf ⅓ des ursprünglichen Schwefelsäurevolums, neutralisirt dann

mit Schwefelsäure und erhält nach 12stündigem Stehen schon eine reichliche Menge Tyrosins, untermischt mit Gyps und Schwefelkupfer (vom kupfernen Kessel); beim weiteren Verdampfen der Mutterlauge scheidet sich Tyrosin mit Leucin aus, die man durch kaltes Wasser trennt.

Das unreine Tyrosin zieht man mittelst verdünnter Natronlauge heiss aus dem Schwefelkupfer und Gyps aus und den gelösten Kalk schlägt man durch kohlensaures Natron nieder. Wird hierauf die Lösung mit Schwefelsäure beinahe neutralisirt und mit Essigsäure übersättigt, so erstarrt sie fast ganz zu einem Brei von Tyrosin. Dieses presst man ab, wäscht es mit kaltem Wasser, löst es in concentrirtem Ammoniak und verdunstet, wobei es in gelblichen Krystallbüscheln anschiesst. Vollkommen farblos und frei von einer schwefelhaltigen Substanz erhält man es durch Fällen der wässrigen Lösung mit Bleiessig, Behandlung des Filtrats mit Schwefelwasserstoff und Abdampfen desselben.

Reines Tyrosin krystallisirt in langen zarten Nadeln, die beim Trocknen sich verfilzen und zusammenfallen; aus gesättigter Lösung in verdünnter Salzsäure scheidet es sich in rhombischen dicken Prismen aus. Es löst sich in 150 Th. kochenden und etwa 1900 Th. Wassers von $+16^0$, gar nicht in Aether, wenig in Weingeist, wenn nicht ihm Extractivstoffe beigemengt sind.

Bleizucker und Bleiessig fällen das Tyrosin nicht, wenn nicht dem letzteren Ammoniak zugefügt wird. Essigsaures Quecksilberoxyd schlägt die Tyrosinlösung nur nieder, wenn Bleiessig zugesetzt wird. Der weisse Niederschlag ist eine Quecksilberverbindung.

Salpetersaures Quecksilberoxyd bringt in Tyrosin keinen Niederschlag hervor. Bei Zusatz von wenig Natron fällt eine weisse Verbindung von Tyrosin, Salpetersäure und Quecksilberoxyd. Wird stark verdünnte Tyrosinlösung mit salpetersaurem Quecksilberoxyd gekocht, so bleibt sie farblos oder wird schwach rosenroth und scheidet einen gelben oder fleischfarbenen Niederschlag ab; concentrirte Tyrosinlösung färbt sich unter diesen Umständen roth und scheidet einen tief braunrothen Niederschlag ab, der wahr-

scheinlich identisch ist mit dem durch Salpetersäure aus Tyrosin erhaltenen. Das Quecksilbersalz mag durch Eintragen frisch gefällten Quecksilberoxydes in verdünnte Salpetersäure bereitet werden, so dass etwas Oxyd ungelöst bleibt.

Die Reaction Piria's mit Eisenchlorid ist ebenfalls sehr gut, aber sie muss vorsichtig gemacht werden. Man löst Tyrosin in ein paar Tropfen concentrirter heisser Schwefelsäure, verdünnt dann ein wenig und sättigt mit aufgeschlämmtem Barytcarbonat in der Kochhitze. Das Filtrat wird durch einen Tropfen neutralen Eisenchlorids violett. Die Reaction wird aber durch Anwesenheit von Leucin beeinträchtigt.

Von den Verbindungen des Tyrosins mit Basen sind mehrere dargestellt. Obgleich das Tyrosin nur eine sehr schwache Säure ist, treibt es doch aus den alkalischen Erden in der Siedehitze die Kohlensäure aus. Mit Ammoniak scheint es keine bestimmte Verbindung zu bilden.

Die *Natronverbindung* erhält man durch Sättigen verdünnter Natronlauge mit Tyrosin. Die stark alkalische Lösung wird durch Weingeist nicht gefällt, durch Kohlensäure theilweis zersetzt, und enthält mit titrirter Essigsäure gesättigt, 2 Aeq. Natron auf 1 Aeq. Tyrosin: $C_{18}H_9Na_2NO_6$.

Die *Barytverbindung* scheidet sich krystallinisch aus, wenn in gelinder Wärme gesättigtes Barytwasser mit Tyrosin vermischt wird. Die dicken Prismen lösen sich reichlicher in kaltem, als in heissem Wasser, die Lösung reagirt alkalisch und wird durch Weingeist gefällt. Sie verlieren zwischen 130—180° ihr Wasser, weiter erhitzt blähen sie sich auf und entwickeln Ammoniak und Phenyloxydhydrat. Sie bestehen bei 180° getrocknet aus $C_{18}H_9Ba_2NO_6$, bei gewöhnlicher Temperatur enthalten sie noch 4 Aeq. Wasser. Ihre wässrige Lösung wird in der Kälte durch einen Strom Kohlensäure vollständig zerlegt, wogegen kohlensaurer Baryt durch kochende Tyrosinlösung zersetzt wird. Es entsteht dabei wahrscheinlich ein saures Salz.

Kalkverbindungen. Wird Kalkmilch mit Tyrosin übersättigt, so enthält das Filtrat 2 Aeq. Kalk auf 1 Aeq. Ty-

[redacted]

rosin. Kocht man kohlensauren Kalk mit Tyrosinlösung, so erhält man eine Verbindung, die über Schwefelsäure getrocknet 16,61 p.C. Kalk enthält und augenscheinlich ein Gemenge von saurem und neutralem Salz ist.

Silberverbindungen. Wenn eine concentrirte Silbernitratlösung mit gesättigter ammoniakalischer Tyrosinlösung vermischt wird, so dass die Flüssigkeit nicht ammoniakalisch riecht, so entsteht ein amorpher Niederschlag, unter dem Mikroskop von der Form des kugeligen Allantoinsilbers. Dieser besteht aus $C_{18}H_9Ag_2NO_6 + 2\dot{H}$, löst sich in Ammoniak, zersetzt sich in kochendem Wasser und verpufft trocken erhitzt.

Hat man zum Silbersalz so viel ammoniakalische Tyrosinlösung gesetzt, dass die Flüssigkeit stark alkalisch ist und nichts mehr fällt, so scheidet sich bei Neutralisirung mit Salpetersäure eine andere Silberverbindung in schönen mikroskopischen Tafeln aus. Diese besteht aus $C_{18}H_{10}AgNO_6 + \dot{H}$, verliert bei 100° ihr Krystallwasser, beginnt sich aber dabei schon zu zersetzen; eben dasselbe geschieht beim Kochen im Wasser.

Die Verbindungen des Tyrosins mit Säuren reagiren alle sauer und sind von geringer Beständigkeit. Mit organischen Säuren lieferte es keine Verbindung.

Chlorwasserstoffsaures Tyrosin, durch Uebersättigen verdünnter Salzsäure mit Tyrosin bereitet, wird weder durch Weingeist, noch Aether getrübt und die Lösung enthält auf 1 Aeq. Tyrosin 2,2—2,5 Aeq. Chlorwasserstoff. Beim Kochen entwickelt sich Salzsäure und es scheidet sich das Salz $C_{18}H_{11}NO_6HCl$ in schönen glänzenden Prismen aus, welche in Wasser sogleich, in Alkohol nach kurzer Zeit in ein saures Salz und Tyrosin zerfallen. Mit Platinchlorid verbindet es sich nicht.

Salpetersaures Tyrosin. Mit Wasser angerührtes Tyrosin kann mit Salpetersäure gekocht werden, ohne dass Zersetzung eintritt, so lange Tyrosin im Ueberschuss ist. Die Lösung enthält, heiss gesättigt, auf 1 Aeq. Tyrosin 2,4 Aeq. Salpetersäure und giebt bei freiwilligem Verdunsten haar-

feine farblose Nadeln, die wahrscheinlich aus $C_{18}H_{11}NO_6\dot{H}\dddot{N}$ bestehen. Das meiste Tyrosin aber zersetzt sich dabei.

Schwefelsaures Tyrosin, wie das vorige bereitet, schiesst in langen feinen Nadeln an $C_{18}H_{11}NO_6 2(\dot{H}\dddot{S})$. Diese lösen sich leicht in Wasser, zersetzen sich aber sehr bald. Mässig erhitzt schmelzen sie und weiterhin sieden sie, ohne sich zu färben.

Nitrotyrosin. Wird Strecker's salpetersaures Salz in wenig Wasser gelöst und tropfenweis mit Ammoniak vermischt, ohne dass Röthung eintritt, so scheidet sich Nitrotyrosin flockig ab und wird bald ein schwefelgelber krystallinischer Bodensatz. Auch erhält man es durch Vermischen seiner Salze mit essigsaurem Ammoniak.

Es schmeckt bitter, röthet Lakmus, ist unlöslich in Aether und Weingeist, schwer löslich in Wasser. In Alkalien löst es sich leicht mit dunkelrother Farbe. Bei 100° verliert es nichts an Gewicht, in höherer Temperatur verpufft es und entwickelt gelbrothe ammoniakalische Dämpfe, die theils zu rothbraunen Tropfen, theils zu Krystallen sich verdichten. Es besteht aus $C_{18}H_{10}(NO_4)NO_6$ in 100 Th.:

		berechnet
C	47,60	47,79
H	4,56	4,43
N		12,39
O		35,39.

Mit Basen und Säuren verbindet es sich wie Tyrosin. In verdünnten Mineralsäuren löst es sich leicht, von Essigsäure wird es nur wenig mehr als von Wasser aufgenommen.

Salpetersaures Nitrotyrosin, $C_{18}H_{10}(NO_4)NO_6\dot{H}\dddot{N}$, ist schon von Strecker dargestellt. Man erhält es am reichlichsten durch Zugiessen von 4 Th. Salpetersäure von 1,3 spec. Gew. zu 1 Th. Tyrosin, welches mit 4 Th. Wasser zu einem Brei angerührt ist. Die rothe Lösung, in kaltes Wasser gestellt, scheidet nach 12 Stunden das Salz ab, welches man zwischen Papier auspresst. Rein bildet es citronengelbe Nadeln, unrein orangerothe. Es löst sich in 5 Th. kaltem Wasser, die Lösung scheidet aber bald Nitrotyrosin aus. In Säuren ist es weniger löslich und man

[redacted]

erhält es daher durch Zusatz von Salpetersäure zur wässrigen Lösung in schönen gelben Krystallen.

Salzsaures Nitrotyrosin krystallisirt in citronengelben Büscheln aus der Lösung des Nitrotyrosins in verdünnter Salzsäure. Es löst sich leicht in Wasser und Weingeist und besteht aus $C_{18}H_{10}(NO_4)NO_6HCl + \dot{H}$. Mit Platinchlorid giebt es keine Verbindung.

Schwefelsaures Nitrotyrosin. Aus der Lösung des Nitrotyrosins in mässig verdünnter Schwefelsäure schiesst das Salz in gelben Nadeln und Körnern an. Es besteht aus $(C_{18}H_{10}(NO_4)NO_6)_2\dot{H}S_2O_6$ und wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt.

Nitrotyrosin-Silber. Fällt man eine ziemlich concentrirte Silberlösung mit ammoniakalischer Nitrotyrosinlösung, so scheidet sich ein orangefarbener Niederschlag aus, der beim Trocknen dunkelrothbraun wird und aus $C_{18}H_8(NO_4)Ag_2NO_6 + 2\dot{H}$ besteht. Die Strecker'sche Verbindung mit 3 At. Silberoxyd scheint ein Gemenge aus der eben erwähnten und einer mit 1 At. Silber zu sein, welche der Verf. übrigens nicht darzustellen versucht hat.

Nitrotyrosin-Baryt. Kochende Nitrotyrosinlösung nimmt aus kohlensaurem Baryt die Erde auf und die orangerothe Lösung hinterlässt verdunstet eine amorphe rothe, leicht lösliche Masse $C_{18}H_9(NO_4)BaNO_6$, bei 100° getrocknet.

Binitrotyrosin bildet sich oft wider Willen, wenn man salpetersaures Nitrotyrosin mit ungünstigen Mischungsverhältnissen darstellen wollte, oder aus dem letzteren, wenn es mit gleichen Theilen Wasser und Salpetersäure von 1,3 spec. Gew. in gelinder Wärme verdunstet wird. Den Rückstand löst man in kochendem Wasser und erhält beim Erkalten goldgelbe Blättchen des Binitrotyrosins. Dieselben lösen sich nur schwer in Wasser, wenig in Aether, leicht in Weingeist, schmecken säuerlich, nicht bitter, und färben Haut, Leinwand, Speichel und andere Körper dauerhaft gelb.

Das Binitrotyrosin schmilzt und zersetzt sich mit schwacher Verpuffung, wird durch Salpetersäure von 1,3 spec. Gew. in der Wärme nicht wesentlich zersetzt und besteht aus $C_{18}H_9(NO_4)_2NO_6$.

Es verbindet sich nicht mit Säuren, aber mit Basen liefert es sehr gut charakterisirte Salze, die meist mit Heftigkeit in der Hitze verpuffen.

Die *Kalkverbindung* bildet sechsseitige goldgelbe Tafeln $C_{18}H_7(NO_4)_2Ca_2NO_6 + 6\dot{H}$, von neutraler Reaction, löslich in verdünnter Essigsäure, unlöslich in Weingeist und Aether, wenig in heissem Wasser löslich. Man erhält sie durch Zusatz von Ammoniak zu einem Gemisch von Chlorcalcium und Binitrotyrosin. Auch scheint ein saures Salz zu existiren.

Die *Barytverbindung* bildet sich auf ähnliche Weise wie die vorige, scheidet sich aber erst nach einigen Tagen aus. Die granatrothen büschelförmig vereinten Prismen lösen sich schwer in Wasser, daraus angeschossen bilden sie rubinrothe dicke Prismen mit grünem Reflex. Sie explodiren sehr heftig beim Erhitzen und bestehen aus $C_{18}H_7(NO_4)_2Ba_2NO_6 + 4\dot{H}$.

Die *Kali-* und *Natronverbindung* krystallisiren in dunkelrothen Nadeln, lösen sich leicht in Wasser und färben die Haut orangeroth.

Die *Ammoniakverbindung*, aus Weingeist durch Aether abgeschieden, bildet chromrothe Nadeln mit violettem Reflex und verpufft schwach.

Die *Magnesiaverbindung* krystallisirt bei freiwilliger Verdunstung in mennigrothen sternförmigen Büscheln.

Die *Bleiverbindung* scheidet sich sogleich in Flocken aus, die allmählich zu chromrothen sechsseitigen Tafeln werden.

Die *Silberverbindung* fällt nach Zusatz von Ammoniak zu Silbernitrat und Binitrotyrosinlösung in Flocken, die allmählich gelbrothe Warzen bilden.

Tyrosinschwefelsäure entsteht durch Lösen von Tyrosin in der 4—5fachen Gewichtsmenge concentrirter Schwefelsäure, indem man einige Zeit auf dem Wasserbade erhitzt. Die rothbraune Lösung, die sich bei Zusatz von Wasser entfärbt, wird mit kohlensaurem Baryt gesättigt und das Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure seines Barytgehaltes beraubt. Hierbei scheidet sich ein Theil der Tyrosinschwefelsäure krystallinisch nebst dem schwefelsauren Baryt ab, ein anderer krystallisirt aus der verdampften Lösung in Krusten, noch ein anderer scheidet sich in Form stärkemehlähnlichen Pulvers aus und der letzte Rest trocknet zu einer firnissähnlichen Masse ein. Die Krusten sind wasserfrei, das stärkemehlähnliche Pulver ist wasserhaltig.

Die krystallinische Säure löst sich nur sehr langsam in kochendem Wasser und die Lösung giebt erkaltend selten Krystalle, dagegen sehr bald, wenn man ihr Salz- oder Salpetersäure zusetzt. Man erhält dann vierseitige Prismen oder elliptische Tafeln. Weingeist löst nur Spuren der Säure, selbst im Kochen.

Die krystallisirte Säure besteht aus $\dot{H}C_{18}H_{10}NO_5S_2O_6$, die wasserhaltige enthält $4\dot{H}$. Die letztere geht durch Behandlung mit concentrirter Salzsäure in die erste über.

Die Tyrosinschwefelsäure reagirt und schmeckt sauer, schliesslich bitterlich. Erhitzt bläht sie sich auf, entwickelt schweflige Säure und nachher einen angenehmen Geruch. Ihre Lösungen werden durch ein wenig Eisenchlorid violett gefärbt.

Alle Salze der Säure sind amorph und in Wasser grösstentheils leicht löslich. Sie werden durch Silber- und neutrale Bleisalze nicht, durch Bleiessig flockig gefällt und geben mit Eisenchlorid die charakteristische Reaction.

Das *Barytsalz* $\dot{B}aC_{18}H_{10}NO_5S_2O_6 + 4\dot{H}$ verliert bei 125° das Wasser nicht vollständig. Es schmeckt unangenehm salzig und bitter und reagirt alkalisch.

Das *Kalksalz* $\dot{C}aC_{18}H_{10}NO_5S_2O_6 + 5\dot{H}$ gleicht dem vorigen.

Das *Ammoniaksalz* $\dot{N}H_4C_{18}H_{10}NO_5S_2O_6 + 2\dot{H}$ verliert beim Erhitzen auf 110° C. neben Wasser auch Ammoniak.

Wenn man, statt wie oben zu verfahren, die Lösung der wässrigen Tyrosinschwefelsäure anhaltend und stark über freiem Feuer kocht, so erhält man bei nachheriger Absättigung ein Barytsalz, welches auch amorph ist und auf Eisenchlorid reagirt, aber intensiv süss schmeckt und neutral reagirt. Die Zusammensetzung ist dieselbe, wie die des obigen Barytsalzes. Es scheint daher eine isomere Modification der Tyrosinschwefelsäure zu existiren.

Verdoppelt oder verdreifacht man die Menge der Schwefelsäure im Verhältniss zum Tyrosin und kocht anhaltend und stark, so erhält man nachher Barytsalze, die zwar noch auf Eisenchlorid reagiren, aber andere Eigenschaften und Zusammensetzung besitzen.

Zuerst scheidet sich ein Salz in kleinen Warzen aus, geschmacklos, von alkalischer Reaction, schwer in kaltem, reichlich in kochendem Wasser löslich, welches sich in der Glühhitze ohne zu schmelzen zersetzt und aus $\dot{Ba}_2C_{18}H_9NO_4S_2O_6 + 6\dot{H}$ besteht.

Bei weiterem freiwilligen Verdunsten erhält man dünne amorphe Krusten, die sich in wenig heissem Wasser lösen und gelatinös erstarren. Dasselbe erhielt der Verf. auch schon früher aus Tyrosin, einer atrophischen Leber entnommen. Dieses Salz ist nebst einem anderen sicherlich das Product eines Spaltungsprocesses des Tyrosins, der noch näher zu untersuchen.

Tyrosin und *Chlor*. Durch Behandlung des mit Wasser zu dünnem Brei angerührten Tyrosins mit Chlor entsteht eine röthliche Lösung und bald darauf Abscheidung von Harzmassen. Bequemer wird die Einwirkung auf Tyrosin durch Lösung desselben in Salzsäure und Behandlung mit chlorsaurem Kali bewerkstelligt. Die orangerothen Harzflocken erweichen bald, werden heller und sinken dann als schwere Oeltropfen zu Boden.

Bei der Destillation geht mit den Wasserdämpfen ziemlich viel gechlortes Aceton über und die rückständige Harzmasse riecht wie die chlorärmeren Substitute des

ns. Weitere Behandlung mit chlorsaurem Kali veran- die Bildung krystallinischer Blättchen.

Aus starkem Weingeist umkrystallisirt erhält man sgelbe Schuppen, die im Glasrohr sublimirten, in Kali- ge grün wurden und dann mit rother Farbe sich lösten, o die Eigenschaften des chloranilsauren Kalis hatten. e Schuppen waren demnach Chloranil, $C_{12}Cl_4O_4$. Da chwanert bei Behandlung des Leucins mit Chlor die ntstehung des Chloranils beobachtete, das reine Leucin ber dieses Product nicht liefert, so folgt daraus, dass Schwanert's Leucin Tyrosin enthielt.

Die primären Verbindungen, welche sich in den durch Chlor erzeugten Producten aus Tyrosin erkennen lassen, sind also Chinon $C_{12}H_4O_4$, Methyl C_2H_3 und Acetyl $C_4H_3O_2$, letztere beide zu Aceton vereinigt. Zieht man von der Formel des Tyrosins die Elemente des Chinons und Acetons ab, so bleibt übrig NH:

$$\frac{\begin{array}{c} C_{18}H_{11}NO_6 \\ C_{18}H_{10}NO_6 \end{array}}{H \quad N}$$

Dasselbe ergiebt sich, wenn von dem Glykokoll die Elemente der Essigsäure, von dem Leucin die der Capronsäure und von der Benzaminsäure die der Benzoësäure abgezogen werden. Diesen Körpern ähnlich ist also auch das Tyrosin constituirt. Aber über die rationelle Zusammensetzung des letzteren lässt sich zur Zeit noch nichts sagen, da wir noch nichts Genaues über das Radical des Chinons wissen. Nur so viel scheint hervorzugehen, dass das Tyrosin der Phenylreihe angehören mag.

XVI.
Nachweisung der Gallensäuren.

Die widersprechenden Angaben über die Anwesenheit der Gallensäuren im Urin sowohl bei Icterus als nach ...lichen Galleninjectionen hat Dr. J. Neukomm

zu neuen Versuchen über die Empfindlichkeit der Pettenkofer'schen und der von Hoppe jüngst vorgeschlagenen modificirten Methode veranlasst. (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXVI, 30.) Zur Untersuchung wurde Cholsäure und Glykocholsäure verwendet.

Zunächst stellte sich heraus, dass in dem Harn sehr störende Elemente für Pettenkofer's Probe enthalten sind, denn der normale Harn färbt sich nach Zusatz von Schwefelsäure stets weinroth, oft violett. Harn mit $\frac{1}{10}$ und $\frac{2}{10}$ p.C. Glykocholsäure giebt eine dunkelweinrothe Lösung, wenn Schwefelsäure und Zucker zugesetzt wird, aber die unzweideutige violette Farbe tritt erst bei $\frac{1}{2}$ p.C. Glykocholsäuregehalt ein.

Die Hoppe'sche modificirte Methode besteht darin, dass der Harn mit Kalkmilch auf $\frac{2}{3}$ seines Volums eingekocht, heiss filtrirt, auf etwa 50 C.C. eingedampft und mit viel concentrirter Salzsäure eine Zeit lang gekocht wird. Bei nachmaligem Zusatz des 6—8fachen Wassers scheidet die rothbraune Flüssigkeit dunkle Flocken aus, die auf dem Filter gewaschen, getrocknet und mit starkem Weingeist behandelt werden. Dieser zieht die entstandene Choloidinsäure nebst brauner Substanz aus und nach dem Entfärben mit Thierkohle, Verdampfen und Lösen des Rückstandes in Natronlauge benutzt man die alkalische Flüssigkeit zur Pettenkofer'schen Reaction.

Auch diese modificirte Probe fand der Verf. durchaus nicht empfindlicher als die reine Pettenkofer's. Denn 0,1 Grm. krystallisirtes glykocholsaures Natron gaben eben so wenig wie 0,05 Grm. Glykocholsäure in 500 C.C. normalen Harns die verlangte Reaction.

Der Verf. beobachtete, dass durch eine kleine Abänderung Pettenkofer's Methode viel an Empfindlichkeit gewinnt. Wenn man nämlich einen Tropfen der zu prüfenden Lösung (die z. B. $\frac{1}{20}$ p.C. Cholsäure oder Glykocholsäure enthielt) mit 1 Tropfen verdünnter Schwefelsäure (4 Th. Wasser auf 1 Th. $\dot{H}\dddot{S}$) und einer *Spur* Zuckerlösung in einer Porcellanschale sehr vorsichtig verdampft, so tritt die Purpurfärbung schön hervor. 1 C.C. einer $\frac{1}{100}$ pro-

centigen Lösung reagirte noch, während 3 C.C. derselben nach Pettenkofer's Verfahren nicht mehr reagirten.

Wenn nun die alte Methode der Fällung mittelst Bleisalz angewendet wurde, so ergaben sich hierdurch weit bessere Resultate, als nach Hoppe's Verfahren. Am besten verfährt man hierbei so: die Flüssigkeit wird mit Bleiessig gefällt, der abgesetzte Niederschlag mit kohlensaurem Natron zur Trockne verdampft, mit absolutem Alkohol ausgezogen und das Extract zur Trockne verdampft. Den Rückstand löst man in Wasser und macht damit die Probe.

Auf diese Art konnten 0,03 Grm. Cholsäure in 1000 C.C. Wasser gelöst, noch nach Pettenkofer's Methode, und 0,02 bis 0,005 Grm. noch nach dem abgeänderten Verfahren in der Porcellanschale nachgewiesen werden. Es wird demnach die Cholsäure noch in 200000facher Verdünnung durch Bleiessig niedergeschlagen, ja vielleicht in noch grösserer. Dagegen liess sich die Glykocholsäure nur in 100000facher Verdünnung noch sicher im Bleiniederschlag nachweisen.

Wenn die Gallensäuren auf diese Weise im Harn aufzusuchen sind, so wird der Harn zur Entfernung der störenden Salze zum Syrup eingedampft, mit Spiritus ausgezogen, das Extract eingedampft und mit absolutem Alkohol behandelt. Diese Lösung befreit man von Weingeist, löst in wenig Wasser, setzt Bleiessig zu und sammelt erst nach 12 Stunden den Niederschlag, aus welchem am zweckmässigsten das gallensaure Blei mit kockendem Weingeist ausgezogen und wie vorher beschrieben in die Natronverbindung übergeführt wird. Immer findet sich hier ein wenig eines harzigen Bestandtheils beigemengt, der mit Schwefelsäure braunröthlich, manchmal auch blau bis violett wird. Ist seine Menge zu bedeutend, so ist es am zweckmässigsten, das Natronsalz noch einmal mit etwas Bleiessig zu fällen und wie vorher zu verfahren.

Auf diese Weise gelingt es, $\frac{1}{1000}$ p.C Glykocholsäure noch sicher im Urin nachzuweisen, während diess bei Hoppe's Methode bei $\frac{1}{10}$ p.C. kaum möglich ist. Der

Verf. setzt daher die Ausfällung mit Bleiessig allen übrigen Proben voran, wenn sie so ausgeführt wird, wie er beschrieben hat.

Es giebt manche Körper, die sich wie die Gallensäuren gegen Zucker und Schwefelsäure verhalten, keine aber so täuschend ähnlich als die Ricinölsäure. Es mögen daher schon oft fremdartige Stoffe für Gallensäuren gehalten worden sein, und wenn nicht andere Anzeichen überhaupt vorhanden sind, wie z. B. dass der in Weingeist lösliche Harnrückstand ein in Weingeist lösliches Bleisalz, daraus ein bitterschmeckendes Natronsalz liefert, sollte man Pettenkofer's Probe gar nicht anwenden.

Um nun zu prüfen, ob Gallensäuren unverändert in den Harn übergehen, hat der Verf. theils icterischen Urin, theils solchen von Thieren untersucht, denen glykocholsaure Natronlösung in die Crural- oder Jugular-Vene eingespritzt war. Das Resultat davon war, dass zwar im icterischen Harn die Gallensäuren deutlich nachweisbar waren, aber in den Injectionsversuchen meist nur Spuren auftraten. Der Verf. bestreitet daher Kühne's Annahme, dass die Natronverbindungen der Glykochol-, Chol- und Choloidinsäure, in die Venen injicirt, durch die Nieren den Körper des Thieres verlassen, und glaubt, dass dieselbe auf irrthümlichen Versuchen, durch die Misslichkeit der Pettenkofer'schen Probe bei Anwesenheit gewisser Farben und Extractstoffe beeinflusst, gegründet sei.

Ob die Gallensäuren im Blutlauf unter günstigen Umständen sich in Gallenfarbstoffe umwandeln, was der Verf. für sehr wahrscheinlich hält, Kühne dagegen läugnet, oder ob sie nur in der Leber aus dem Blute abgeschieden, oder ob sie auf ihrer Bahn vollständig oxydirt werden, das sind Fragen, für die noch keine Antwort bereit ist.

XVII.

Bestimmung des Albumins mittelst über mangansauren Kalis.

Nach der von St. Gilles modificirten Methode l Scheurer-Kestner das im Handel käufliche Eiwe quantitativ bestimmt. (*Bullet. de la Société industr. de M house.*) Es war nöthig, jenes Verfahren in Anwendung bringen, weil durch die Oxydation des Albumins ei braune Flüssigkeit entsteht, die nebst dem ausgeschie nen und suspendirten Manganoxyd das Ende der Reacti genau zu erkennen nicht gestattet.

Man setzte demnach zu der alkalischen Lösung ei gemessene Menge überschüssiges Chamäleon bis zu rotl Färbung derselben, dann eine bestimmte Menge Eis oxydulsalz, säuerte an und titrirte die nun farblose I sung mit Chamäleonlösung aus. Die Differenz zwisch dem Gesammtverbrauch des übermangansauren Kalis u dem zur Oxydation des hinzugefügten Eisenoxydulsalz erforderlichen war die zur Zerstörung des Albumins ve brauchte.

Um die Methode vorläufig zu prüfen, löste der Ve reines Eiweiss und titrirte es mit dem übermangansaur Kali ohne Zusatz des Eisenoxydulsalzes, aber die Result waren wenig übereinstimmend, während sie bei Zus des Eisenoxydulsalzes sehr gut übereinstimmten.

Wie das Albumin, so wird auch das Caseïn in d Kälte leicht oxydirt und da das käufliche Eiweiss st etwas Caseïn enthält, so muss bei der Ermittelung dar Rücksicht genommen werden. Der Verf. entfernte dassel entweder, indem er die kalte wässrige Lösung filtrirte u den Rückstand bei 100° getrocknet wog, oder er theil die Lösung sammt dem suspendirten Unlöslichen in zw Theile, filtrirte den einen davon und titrirte im Filtrat d Albumin, und den anderen Theil titrirte er sammt de Unlöslichen. Die Differenz zwischen beiden zeigte di

Albumin, der Mehrverbrauch an Chamäleon über den der filtrirten Lösung das Caseïn an.

Häufig enthält auch das Eiweiss des Handels einen Theil von zu stark getrocknetem und darum in kaltem Wasser unlöslichem Albumin; dieses wird nur sehr langsam von übermangansaurem Kali angegriffen und man findet es daher nebst anderen Unreinigkeiten als Verlust, wenn nach obiger Weise Albumin und Caseïn titrirt sind. Zur Berechnung des Caseïns macht der Verf. die Voraussetzung, dass dasselbe eine eben so grosse Menge übermangansaures Kali entfärbt, wie das Albumin.

Die nach diesen Annahmen untersuchten Proben käuflichen Eiweisses hatten folgende Zusammensetzung:

	1.		2.		3.		4.		5.	6.	7.
	titrirt	direct gewogen	titrirt	direct gewogen	titrirt	direct gewogen	titrirt	direct gewogen			
Albumin	93,25		93,25		95,70		92,0		100	98,15	98,75
Caseïn	—		4,90	6,40	—		6,15	8,0	—	—	—
Unlösl. Eiweiss u. Unreinigkeit.	6,75	7,00	1,85		4,30	4,0	1,85		—	1,85	1,25

Die Darstellung des übermangansauren Kalis bewerkstelligt der Verf. ohne chlorsaures Kali, indem er 1 Aeq. Braunstein mit 2 Aeq. Salpeter stark roth glüht und die grüne Lösung mit Salpetersäure behandelt.

XVIII.
Ueber die Thianisoinsäure.

Mit diesem Namen bezeichnen Städeler und Wächter (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXVI, 161) eine schwefelhaltige Säure, welche sie aus dem Anisöl auf folgende Art erhielten:

Es wurde sowohl reines Anisstearopten als käufliches Anisöl mit Salpetersäure von 1,1 spec. Gew. eine Zeit lang

gekocht, die Säure abgegossen und das Oel der Destillation unterworfen Bei 280° unterbrach man das Destilliren und behielt einen schwarzen theerartigen Rückstand, der nach dem Erkalten erstarrte. Das ölige Destillat, welches zwischen 215 und 245° kochte, wurde mit einer Lösung von zweifach-schwefligsaurem Natron geschüttelt, ohne dass sich Krystalle abschieden. Diess geschah erst nach Zusatz von Weingeist und mehrtägiger warmer Digestion.

Die mit kaltem Weingeist gewaschene und gepresste Krystallmasse löste sich klar in Wasser und trübte sich weder beim Erhitzen, noch beim Zusatz von Säuren oder Alkalien. Mehrmahl aus heissem Weingeist umkrystallisirt wies es sich als das Natronsalz einer starken organischen Säure aus, welches trocken erhitzt viel Schwefelwasserstoff entwickelt und an der Luft verbrannt schwefelsaures Natron hinterlässt.

Die *Thianisoinsäure*, aus dem Barytsalz mittelst Schwefelsäure abgeschieden, bildet eine krystallinische Masse, sehr leicht löslich in Wasser, Weingeist und Aether, anfangs von saurem und zusammenziehenden, später von intensiv süssem Geschmack. Sie schmilzt unter 100°, verliert bei 100° ihr Krystallwasser und bleibt dann amorph, stärker erhitzt bläht sie sich auf, verkohlt, giebt schweflige Säure und einen stinkenden Anisgeruch von sich, und an der Luft brennt sie mit hellleuchtender Flamme.

Ihre Zusammensetzung ist $C_{20}H_{14}S_2O_8 + 4\dot{H}$. Die Verf. vermuthen, dass sie identisch mit Limpricht's Anisoinsäure sei; da diese aber schwefelfrei ist, so muss diess vorläufig dahin gestellt bleiben, bis sich aufklärt, ob Limpricht sich von der Abwesenheit des Schwefelgehaltes überzeugt hatte.

Die Salze der Thianisoinsäure sind meist krystallinisch und leicht in Wasser, schwer in Weingeist, nicht in Aether löslich. Sie reagiren neutral und schmecken schliesslich anhaltend süss.

Das *Natronsalz* schiesst aus Wasser in zarten glänzenden Blättchen an, $C_{20}H_{13}NaS_2O_8 + 2\dot{H}$, welche sich in 6,5 Th. Wasser von gewöhnlicher Temperatur, schwer in kaltem,

reichlich in kochendem Weingeist lösen. Bei 100° verliert das Salz langsam sein Wasser, bei höherer Temperatur zerlegt es sich, wie oben angeführt.

Das *Magnesiasalz* krystallisirt in regelmässigen Tafeln, $C_{20}H_{13}MgS_2O_8 + 5\dot{H}$, die unter 100° 3 Aeq. Wasser verlieren. Aus Weingeist krystallisirt es in Prismen.

Das *Kalksalz* bildet glänzende Nadeln, $C_{20}H_{13}CaS_2O_8 + 2\dot{H}$, die bei 100° sich entwässern und etwas löslicher als das folgende Salz sind.

Das *Barytsalz* schiesst aus heisser Lösung in sternförmigen Gruppen an und ebenso aus heisser verdünnter Salzsäure. Weingeist löst nur geringe Mengen davon auf. Die Zusammensetzung ist $C_{20}H_{13}BaS_2O_8 + 3\dot{H}$. Ein Theil Salz bedarf zu seiner Lösung 12 Th. Wasser bei gewöhnlicher Temperatur.

Das neutrale *Bleisalz* schiesst bei Vermischung des thianisoinsauren Natrons mit Bleizucker nach einiger Zeit in dicken Tafeln und Prismen an. — Bleiessig veranlasst sogleich einen amorphen Niederschlag.

Das *Kupfersalz*, auf ähnliche Art wie das vorige bereitet, scheidet sich allmählich in glänzenden schwach gefärbten Blättchen aus.

Das *Silbersalz* krystallisirt erst nach längerem Stehen der Lösung in prismatischen Blättchen, die sich ohne Zersetzung kochen lassen.

Das *Ammoniaksalz* ist so leicht löslich wie das Natronsalz und enthält 2 Aeq. Krystallwasser.

Obwohl die empirische Zusammensetzung der Thianisoinsäure sich nicht von derjenigen unterscheidet, welche die Aldehyde und Ketone mit den zweifach-schwefligsauren Salzen darzubieten pflegen, so zeigen sich doch zwischen den Eigenschaften dieser Verbindungen ganz erhebliche Abweichungen. Während die Verbindungen der Aldehyde und Ketone sehr leicht zersetzbar sind, sind die Verbindungen des Anisöls, $C_{20}H_{12}O_2 + S_2O_4 + 2\dot{H}$, mit den Basen sehr beständig. Die Verf. sind daher geneigt, die Thianisoinsäure als den Aethersäuren analog zusammengesetzt zu betrachten, wissen aber nicht, ob sie von der

schwefligen oder der Schwefelsäure abzuleiten ist. :
Formel $H\left.\begin{matrix}S_2O_4\\C_{20}H_{13}\end{matrix}\right\}O_4$ würde die Aetherschwefelsäure (
Cuminalkohols repräsentiren.

Da die Zusammensetzung der Thianisoinsäure v muthen liess, dass sie durch directe Vereinigung (zweifach-schwefligsauren Natrons mit Anisstearopten e standen sei, versuchten die Verf. sie aus diesen Bestar theilen zu gewinnen. Indessen entsprach der Erfolg nic der Voraussetzung. Zwar erhielt man nach langer Z einige wenige Krystalle, aber diese verhielten sich wie d Verbindung eines Aldehyds mit dem Natronsulfit. B Zersetzung derselben ergab sich, dass in ihnen Anis wasserstoff enthalten war. Es folgt also, dass das Ani stearopten, $C_{20}H_{12}O_2$, durch das zweifach-schwefligsau Natron eine sehr bemerkenswerthe Zersetzung erlitt hatte, bei welcher die Elemente des Methyls frei oder irgend eine andere Verbindung übergeführt sein musste Denn $C_{20}H_{12}O_2 + 2\dot{H} = C_{16}H_8O_4 + 2.C_2H_3$. Augenscheinlic hat dieses Methyl bei der oben angeführten Oxydati des Anisstearoptens Anlass zur Bildung der Oxalsäure g geben, welche sich in der salpetersauren Flüssigkeit find

Die Entstehung der Thianisoinsäure kann nach de Bisherigen nur einer isomeren Modification des Aniso zugeschrieben werden, welche während der Einwirku der Salpetersäure sich bildet.

XIX.

Notizen.

1) *Ueber Isopren und Kautschin.*

Die früheren Beobachtungen über das Destillat de Kautschuks haben bekanntlich dargethan, dass es haup sächlich Kohlenwasserstoffe sind, von denen das Kautschi am genauesten untersucht worden. Jetzt hat G. Williar

auch einen anderen Kohlenwasserstoff, den er *Isopren* nennt, specieller untersucht (*Chem. News. No.* 45. *Vol. II. p.* 206).

Das Isopren kocht zwischen 37 und 38° C. und besteht nach wiederholten Rectificationen über Natrium aus $C_{10}H_8$. Dampfdichte 2,4 (berechnet 2,35). Spec. Gew. 0,6823 bei 20° C.

Setzt man Isopren lange Zeit in nur theilweis gefüllten Gefässen dem Licht aus, so bekommt es bleichende Eigenschaften, wird dick und enthält nun das Oxyd $C_{10}H_8O$, welches, nach Abdestillirung des unzersetzten Isoprens in Gestalt einer weissen amorphen Masse zurückbleibt.

Das Kautschin hat dieselbe Zusammensetzung wie Isopren, aber doppelt so hohes Atomgewicht: $C_{20}H_{16}$. Siedepunkt 171°. Spec. Gew. 0,8420. Dampfdichte 4,65 (berechnet 4,699), übereinstimmend mit der des Terpentinöls.

Lässt man abwechselnd Brom und Natrium auf Kautschin oder Terpentinöl einwirken, so werden 2 At. Wasserstoff eliminirt und man erhält Cymol, genau vom charakteristischen Geruch des Kohlenwasserstoffs aus dem Kümmelöl und ganz verschieden von dem des aus Kampher bereiteten Camphogens. Gleichzeitig bildet sich neben Cymol auch ein schweres Oel von derselben Zusammensetzung und 300° C. Siedepunkt, welches der Verf. *Paracymol* nennt.

Durch Behandlung mit Schwefelsäure und zweifachchromsaurem Kali lässt sich das Cymol aus Kautschuk, Gutta-Percha oder Terpentinöl leicht in Insolinsäure überführen.

---

2) *Neue in Alkohol lösliche Farbstoffe.*

Bei der Untersuchung der Destillationsproducte des Cinchonins, welche wesentlich aus Chinolin bestehen, ist Gr. Williams auf die Entstehung zweier Farbstoffe gestossen, denen er praktische Verwendung verheisst (*Chem. News. No.* 46. *Vol. II. p.* 219).

Den einen dieser Farbstoffe gewinnt man so: 1 Th. Chinolin wird mit 1½ Th. Jodamyls eine Zeit lang gekocht

[redacted]

und die dabei gebildete Krystallmasse in 6 Th. Wasser kochend gelöst. Zu dem Filtrat setzt man, während es in emailirtem Eisengeschirr mässig kocht, allmählich Ueberschuss von Ammoniak und setzt das Kochen unter zeitweiligem Zusatz verdünnten Ammoniaks eine ziemliche Zeit fort. Endlich schlägt sich eine harzige Masse nieder, die nach Entfernung der überstehenden farblosen Flüssigkeit in Weingeist mit prächtiger Purpurfarbe sich löst. Soll ein reiner blauer Farbstoff gewonnen werden, so ist bei der Bereitung das Ammoniak mit verdünnter Kalilauge zu vertauschen, und zwar so, dass von dem zur Zersetzung erforderlichen Kali nur $\frac{3}{4}$ Th. verbraucht werden, um den blauen Farbstoff niederzuschlagen, das letzte $\frac{1}{4}$ schlägt dann im Filtrat den röthlichen Farbstoff nieder. Wird dieser in Weingeist gelöst und filtrirt, so bleibt auf dem Filter eine dunkle Masse, die sich zu Zeiten in Benzol mit schön grüner Farbe löst.

---

3) *Ueber Bereitung des Anilins nach Béchamp.*

Wenn man nach dieser Methode (mittelst Eisenoxydulsalz) die Darstellung des Anilins vornimmt, so geht, wie Gr. Williams (*Chem. News. No. 47. p.* 231) beobachtet hat, bei der Destillation der rohen Base zuerst stets eine Flüssigkeit über, welche auf dem Destillat schwimmt. Diese besteht nach Trocknem mit Kalihydrat aus einem sehr geringen Antheil Anilin, etwas mehr Benzin und hauptsächlich aus Aceton $C_6H_6O_2$. Die Analyse des Destillats zwischen 65,5 und 73° C. ergab in 100 Th.:

			Berechnet.
C	61,8	61,8	62,07
H	10,8	10,7	10,34
O			27,59

Damit stimmt die Dampfdichte 2,09 wohl überein.

Die mehrfach rectificirte Flüssigkeit war farblos, durchsichtig, von dem eigenthümlichen Geruch gewisser flüchtiger Basen, rauchte in Berührung mit Salzsäure, löste

sich gänzlich darin unter Wärmeentwickelung und diese Lösung gab mit Platinchlorid kleine Oktaëder.

Da die Substanz ein wenig Anilin und Ammoniak gelöst enthält, so gab die Analyse Spuren Stickstoffs zu erkennen und einen etwas höheren Wasserstoffgehalt.

Wahrscheinlich entsteht das Aceton durch Zersetzung von ein wenig Essigsäure (oder, da der Process meist in alkoholischer Lösung ausgeführt wird, des Alkohols. D. Red.).

---

4) *Trennung der Aethylbasen von einander.*

Bekanntlich ist es nicht möglich, durch Behandlung des Jodäthyls mit Ammoniak in der für eine bestimmte Aethylbase äquivalenten Menge nur diese allein zu erzeugen, vielmehr bilden sich alle vier gleichzeitig. Zwar wird bei der Destillation das Teträthylammoniumoxydhydrat in Triäthylamin, Aethylen und Wasser zerlegt, aber das Aethylamin, Biäthylamin und Triäthylamin lassen sich trotz der Differenzen ihrer Siedepunkte durch fractionirte Destillation nicht von einander scheiden. Auf folgende Weise ist es indess A. W. Hofmann gelungen, diese Trennung zu bewerkstelligen (*Chem. News. No.* 53. *p.* 307).

Man behandelt das Gemenge der drei Aminbasen mit wasserfreiem Oxaläther, wodurch Aethylamin in Biäthyloxamid und Biäthylamin in biäthyloxaminsaures Aethyloxyd verwandelt, Triäthylamin aber nicht verändert wird. Dieses geschieht nach folgenden Gleichungen:

$$2.(C_4H_7N) + (C_4H_5O)_2C_4O_6 = C_4O_4(C_4H_5)_2H_2N_2 + 2.(C_4H_6O_2)$$
und
$$(C_4H_5O)_2C_4O_6 + C_8H_{11}N = C_4O_4(C_4H_5)_2NOC_4H_5O + C_4H_6O_2.$$

Destillirt man die Masse im Wasserbade, so geht reines Triäthylamin über. Der Rückstand besteht aus dem krystallinischen Biäthyloxamid und dem öligen biäthyloxaminsauren Aether. Ersteres krystallisirt man aus kochendem Wasser um und erhält daraus durch Destillation mit Kali reines Aethylamin. Letzteres reinigt man durch Destillation, es siedet bei 260° und zersetzt es schliesslich durch Erhitzen mit Kalilauge; es liefert reines Biäthylamin.

---

5) *Neue Krystallform des Chlornatriums.*

Dass wasserfreies Chlornatrium aus dem Urin bisweilen in Oktaëdern krystallisire, ist bekannt, dass es aber ausser mit Wasser verbunden, in Prismen vorkomme, hat man bisher nicht gewusst. R. V. Tuson hat diess Vorkommen zuerst beobachtet an einer Efflorescenz auf einer Lachsroggen-Pastete und auf einem thierischen Absatz (*Chem. News Vol. II. No.* 34. *p.* 73).

Die Krystalle auf der Pastete hatten sich in einem luftdicht verschlossenen Zinngefäss innerhalb dreier Jahre gebildet. Sie waren etwa $\frac{1}{2}$ Zoll lang, farblos, durchsichtig, längs und quer gestreift, und zum Theil gebogen wie die bekannten Gypskrystalle. Sie waren völlig luftbeständig und wasserfrei, decrepitirten beim Erhitzen und konnten aus der wässrigen Lösung nicht wieder erhalten werden, vielmehr verwandelten sie sich dann in Würfel. Die Krystalle schienen vierseitige Prismen mit einer vierseitigen Pyramide endend zu sein.

---

6) *Verbesserung beim Brodbacken.*

Um den zur Entwickelung von Kohlensäure beim Brodbacken in Gemeinschaft mit Soda jetzt so häufig angewendeten Weinstein zu vermeiden, hat E. N. Horsford ein saures Kalkphosphat hergestellt, welches vollkommen dieselben Dienste thut und ein nahrhaftes, süsses und schmackhaftes Brod giebt (*Chem. News Vol. II. No.* 42. *p.* 174). Es wird in Gestalt eines trockenen Pulvers mit der erforderlichen Menge kohlensauren Natrons verwendet und wirkt auftreibend wie Hefe.

Ein vierjähriger Gebrauch in der Familie des Verf. und in der Umgegend seines Wohnorts (Philadelphia) hat den Beweis für die Heilsamkeit und Zweckmässigkeit des neuen Ersatzmittels geliefert.

XX.
Zu Hermann's Bemerkungen über die Diansäure.

Von
Fr. v. Kobell.

Wenn man die Unterniobsäure H. Rose's mit ähnlichen Säuren vergleichen will, so muss man sich zunächst verständigen, welche Säure als normale Unterniobsäure zu gelten habe, denn es sind verschiedene Säuren Unterniobsäure genannt worden. Ich habe bei meinen betreffenden Arbeiten die Säure des Niobit von Bodenmais als normale Unterniobsäure angenommen und gewiss mit Recht, da sie H. Rose in diesem Mineral zuerst bestimmt hat und heute noch als solche anerkennt. Ich habe nun gezeigt, dass andere bisher für Unterniobsäure gehaltene Säuren z. B. aus dem Samarskit, Euxenit etc. sich nicht wie die Bodenmaiser Säure verhalten, dass jene mit Salzsäure von 1,14 — 1,17 spec. Gew. bei Zugabe von Stanniol gekocht und dann mit etwas Wasser versetzt eine vollkommene saphirblaue Lösung geben, während die Bodenmaiser Säure unter gleichen Verhältnissen weder die blaue noch überhaupt eine merkliche Lösung giebt, und ich habe daraus geschlossen, dass jene Säuren weder Oxyde des Niobs noch des Tantals sein können, weil bei ihrer Behandlung durch Schmelzen mit Kali sowie durch Kochen mit Salzsäure und Zinn immer Unterniobsäure oder Tantalsäure hätte gebildet werden und sie sich also wie diese hätte verhalten müssen, was nicht geschieht. Hermann hat meine ausführlich angegebenen Versuche*) wiederholt und hat sie vollkommen bestätigt, er fand wie ich, dass die Säure des Samarskit sich mit der blauen Farbe löse, die des Niobit von Bodenmais dagegen keine gefärbte Flüssigkeit gebe. Statt aber darin, wie ich, ein für die Dian-

*) Dies. Journ. LXXIX, 291.

[redacted]

säure gegenüber der Bodenmaiser Unterniobsäure charakteristisches Kennzeichen zu sehen, kommt er auf seine schon früher geäusserte Ansicht zurück, dass die Bodenmaiser Säure aus 31,17 p.C. Tantalsäure, 59,58 niobiger Säure d. i. Unterniobsäure und 9,25 Niobsäure bestehe, und dass von ihrem Gehalt an Tantalsäure das von mir beobachtete verschiedene Verhalten gegenüber der Säure des Samarskit, Euxenit etc. herrühre, er behauptet auch, diese Tantalsäure abgeschieden und mit dem Rest die Erscheinungen der Diansäure erhalten zu haben, die er aber den genannten Säuren des Niobs zuschreibt. Abstrahiren wir von dem Vorkommen der Niobsäure, welche in den betreffenden Mineralien nicht erwiesen und von H. Rose ganz in Abrede gestellt ist, so wäre die Bodenmaiser Säure nach Hermann's Ansicht wesentlich ein Gemenge von $\frac{1}{3}$ Tantalsäure und $\frac{2}{3}$ Unterniobsäure.

Zunächst möchte ich dazu Nachstehendes bemerken. Wenn ein Chemiker eine vermeintlich einfache Säure bestimmt, wie H. Rose die Säure des Niobit von Bodenmais, und bezeichnet sie als a, und ein anderer bestimmt selbstständig eine Säure b, deren Verschiedenheit von a er beweist, wie ich mit der Säure des Samarskit, Euxenit etc. gethan habe, und wenn ausserdem noch eine Säure c bekannt ist, wie die Tantalsäure, so kann die Säure a ihre Selbstständigkeit verlieren, wenn nachzuweisen, dass sie aus b und c zusammengesetzt ist, die Säuren b und c bestehen aber wie vorher. Es wird dieses Verhältniss auch dann nicht geändert, wenn ein oder der andere Forscher die b- oder c-Säure für die a-Säure gehalten hat, weil diese Meinung ebenso irrig war als diejenige, a für eine einfache Säure zu halten. Wenn daher die Ansicht Hermann's richtig wäre, so hätte er eben bewiesen, dass die Bodenmaiser Säure a ein Gemenge von Diansäure b und von Tantalsäure c sei, aber b wäre darum nicht a, d. h. meine Diansäure nicht Rose's Unterniobsäure geworden.

Hermann's Ansicht ist schon von Oesten bestritten und von Rose nie anerkannt worden. Im Gegentheil haben Rose und alle Chemiker, welche sich mit der

Bodenmaiser Säure beschäftigten, diese immer als ganz tantalfrei befunden, gleichwohl wäre es möglich, dass sie Tantalsäure enthielte. Meine Aufstellung der Diansäure aber berührt das nicht, denn welches auch die Ansicht über die Bodenmaiser Säure sein müsse, sie ist nun einmal notorisch von ihrem Entdecker als Unterniobsäure bestimmt, charakterisirt und benannt worden, und indem ich ihr Verhalten mit dem der Säure des Samarskit etc. verglich, hat sich die wesentliche Verschiedenheit herausgestellt, die mich veranlassen musste, letztere Säure als eine eigenthümliche zu bezeichnen und mit anderen derselben Art mit einem besonderen Namen, Diansäure, zu belegen. — Es ist zu erwarten, dass H. Rose seine bisherige Ansicht gegenüber von Hermann vertheidigen wird, doch habe ich auch Versuche unternommen, die einige Aufklärung versprechen, und werde die Resultate seiner Zeit mittheilen.

Noch will ich auf die Erscheinung aufmerksam machen, dass wenn *reine Diansäure* mit Zinn und der gehörigen Menge Salzsäure von 1,14—1,17 spec. Gew. zum Kochen erhitzt wird, ein *Schäumen* der Flüssigkeit eintritt, womit deren rasche Bläuung verbunden ist; wenn dann bei fortgesetztem Kochen dieses Schäumen aufgehört hat, so ist die lösliche Verbindung (an welcher das Zinn mehr Antheil zu haben scheint als nur durch die Reduction) gebildet, und wird dann bei Zusatz von Wasser die saphirblaue Lösung erhalten.

Beim Kochen von Tantalsäure oder Unterniobsäure in ähnlicher Weise mit Salzsäure und Zinn bemerkt man das erwähnte Schäumen nicht.

XXI.

Eine Reaction der Vanadinsäure.

Gelegentlich der Darstellung der Vanadinsäure aus dem Zellerfelder Eisenstein nach Wöhler's Methode bin

ich auf ein Verhalten dieser Säure gegen Wasserstoffsuperoxyd gestossen, welches charakteristisch und fein genug ist, um dieselbe in sehr geringer Menge nachzuweisen, selbst wenn sie mit noch so viel Chromsäure gemischt ist.

Bekanntlich lassen sich sehr geringe Mengen Chromsäure durch die lasurblaue Färbung des Aethers ermitteln, welchen man mit einer angesäuerten und mit Wasserstoffsuperoxyd versetzten Lösung eines chromsauren Salzes schüttelt, oder bequemer durch Schütteln einer angesäuerten Lösung eines chromsauren Salzes mit sogenanntem ozonisirten Aether. Ich habe letzteren stets nach R. Böttger's Methode mittelst erhitzten Bimsteins bereitet.

Schüttelt man eine *angesäuerte* Lösung eines vanadinsauren Alkalis mit solchem Aether, so nimmt dieselbe eine rothe Farbe von der Schattirung des essigsauren Eisenoxyds an und der Aether bleibt ungefärbt. Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd und gewöhnlicher Aether haben denselben Erfolg und Wasserstoffsuperoxyd ohne Aether bewirkt ebenfalls die Röthung. Dasselbe findet auch durch ozonisirtes Terpentinöl statt. Aber die Röthung tritt nicht ein, wenn die vanadinsaure Lösung in eine durch Phosphor bewirkte Ozonatmosphäre gesetzt, oder wenn sie mit Sauerstoff behandelt wird, den man aus Baryumsuperoxyd oder zweifach-chromsaurem Kali mittelst Schwefelsäure entwickelt.

Der durch die Chromsäurereaction gebläute Aether färbt, wenn er mit angesäuertem vanadinsauren Alkali geschüttelt wird, die letztere Lösung sogleich roth und entfärbt sich ganz oder theilweise je nach der Menge der beiden in Wechselwirkung tretenden Stoffe. Ja die Reaction ist so empfindlich, dass gewöhnlicher Aether, der bekanntlich auch ein wenig sich ozonisirt, die Vanadinsäurelösung schon deutlich röthet, wenn er die Chromsäurelösung noch nicht bläut.

Alkohol verändert die Farbe der gerötheten Vanadinsäurelösung nicht und selbst beim Eindampfen in gelinder Wärme hält sie sich bis zu ziemlich starker Concentration der Flüssigkeit; aber plötzlich entfärbt sie sich und beim

Verdampfen zur Trockne bleibt ein grünlicher Rückstand, der keine Spur Chromoxyd enthält, wie ich anfangs vermuthete.

Zusatz eines Alkalis zur rothen Lösung bewirkt sofortige Entfärbung, ohne dass sich irgend etwas ausscheidet. Versuche mit einer Anzahl Metallsalze und der rothen Lösung gaben keine Fällungen und keine bemerkenswerthen Farbenveränderungen zu erkennen, ausser mit gelbem und rothen Blutlaugensalz, und diese sind zu trügerisch.

Mittelst der angeführten Reaction kann man Vanadinsäure noch deutlich erkennen, wenn von ihr $\frac{1}{40000}$ anwesend ist, eine Lösung mit $\frac{1}{84000}$ wird noch schwach rosaroth. Die Lösung muss stets angesäuert sein; mit welcher Säure, scheint ziemlich gleichgültig; ich habe nur Schwefelsäure, Salzsäure, Salpetersäure und Essigsäure, alle mit gleichem Erfolg, in Anwendung gebracht.

Aus dem oben angeführten Verhalten des blauen Aethers geht schon hervor, dass die Vanadinsäure stärkere Neigung als die Chromsäure hat, jene Veränderung durch Wasserstoffsuperoxyd zu erleiden. Man kann daher die sonst sehr empfindliche Reaction auf Chromsäure nicht anstellen, wenn Vanadinsäure anwesend ist, es sei denn, dass die Chromsäure in wenigstens dreifacher Menge die Vanadinsäure überwiegt, ein gehöriger Ueberschuss des Aethers und Wasserstoffsuperoxyds vorhanden und die Verdünnung der Lösung nicht zu gross ist. Enthält die Lösung sowohl von Vanadinsäure wie von Chromsäure je $\frac{1}{10000}$, so erkennt man erstere deutlich, letztere gar nicht; steigert man die Chromsäure bis auf $\frac{1}{2000}$, dann ist die wässrige Lösung roth und der überschwimmende Aether blau.

Woraus jene rothe Verbindung in der veränderten Vanadinsäurelösung besteht, weiss ich nicht zu sagen, es scheint selbst, wenn man über mehr Material als ich zu gebieten hätte, nicht viel Aussicht, die Verbindung isoliren zu können. Die einzigen Proben, welche etwa anzustellen sein werden, sind die Titrirungsversuche auf den grösseren Sauerstoffgehalt.

Die Molybdänsäure giebt mit denselben Reagentien eine gelbe Färbung. Schüttelt man mit Salzsäure angesäuertes molybdänsaures Ammoniak mit ozonisirtem Aether oder mit Wasserstoffsuperoxyd, so färben sich sowohl wässrige Lösung als Aether citronengelb, aber die Reaction ist viel unempfindlicher, man kann sie nicht in sehr verdünnten Lösungen hervorbringen. Auch hier ist es nur die saure Lösung, welche reagirt, nicht die neutrale.

Die in Wasser leicht lösliche Wolframsäure giebt weder mit Aether noch mit Wasserstoffsuperoxyd eine Reaction.

Bei der grossen Wandelbarkeit der genannten Reagentien ist es nothwendig, vor jeder Reihe schnell auf einander folgender Versuche sich dieselben frisch darzustellen. Das aus Baryumsuperoxyd durch Salz- und Schwefelsäure bereitete Wasserstoffsuperoxyd habe ich sehr wenig haltbar gefunden. Der ozonisirte Aether röthete nach 4—5 Tagen noch die Vanadinsäurelösung, während er Chromsäurelösung nicht mehr bläute. Das aus Natriumsuperoxyd dargestellte Wasserstoffsuperoxyd wirkt frisch am kräftigsten, hält sich aber am wenigsten.

Obwohl eine Reaction, über deren chemischen Vorgang man noch gänzlich im Dunkeln tappt, etwas Unerquickliches hat, so glaube ich doch vorstehende Mittheilung machen zu dürfen, weil sie vielleicht von anderer Seite verwerthbar ist. W.

XXII.
Ueber ein fünftes der Alkaligruppe angehörendes Element.

(Aus d. Sitzungsber. d. Königl. Preuss. Acad. d. Wissensch. zu Berlin.)

In der Gesammtsitzung der Academie vom 28. Febr. d. J. las Herr du Bois-Reymond folgende Mittheilung

von R. Bunsen, corresp. Mitgl. d. Acad. d. d. Heidelberg den 23. Febr. 1861:

Bei der Untersuchung des neuen dem Kalium am nächsten stehenden Metalles, über welches ich der Academie am 10. Mai 1860 eine vorläufige Mittheilung gemacht habe*), und für welches ich den Namen *Caesium* (Cs) vorschlage, bin ich auf Erscheinungen gestossen, welche keinen Zweifel lassen, dass ausser diesem Caesium noch ein bisher unbekannt gebliebenes fünftes Alkalimetall existirt, welches dem Kali eben so nahe zu stehen scheint wie das Caesium.

Das Chlorplatindoppelsalz des Caesiums ist viel schwerer in Wasser löslich als das des Kaliums. Sucht man das letztere aus ersterem durch wiederholtes Auskochen mit Wasser zu entfernen, so zeigen sich in dem Maasse als der Kaliumgehalt abnimmt, während des Erblassens des zwischen Kaα und Kaβ fallenden continuirlichen Kalispectrums neue Linien und unter diesen besonders zwei höchst intensive in Violett zwischen Srδ und Kaβ. Man gelangt bald zu einer Grenze, wo der Kaligehalt durch Auskochen mit Wasser nicht mehr verringert werden kann. Dieselbe tritt ein, wenn das Atomgewicht der mit Chlor und Platin verbundenen Metalle zusammengenommen 109 (H = 1) geworden ist. Stellt man aus den 10 erhaltenen Platinverbindungen das Oxydhydratgemenge des Kaliums und Caesiums dar und macht man ungefähr den fünften Theil dieses Gemenges kohlensauer, so zieht absoluter Alkohol aus dem vom Wasser befreiten Salzgemenge vorzugsweise das Caesiumoxydhydrat aus. Wiederholt man diese Operation, so gelangt man endlich an eine Grenze, wo das in Alkohol Gelöste eine constante Zusammensetzung zeigt. Diese Grenze tritt ein, wenn das Atomgewicht von 109 auf 123,4 (H = 1) gestiegen ist. Die Substanz, welche diess ungeheure Atomgewicht — nächst dem Golde und Jod das grösste aller bisher bekannten — besitzt, bildet ein zerfliessliches Oxydhydrat, so kaustisch wie Aetzkali, ein gleichfalls zerfliessliches stark alkalisches

*) Dies. Journ. LXXX, 477.

kohlensaures Salz, von dem bei mittlerer Temperatur gegen 10 Theile in 100 Theilen absolutem Alkohol löslich sind, ein wasserfreies salpetersaures Salz, das nicht wie Salpeter rhombisch, sondern hexagonal krystallisirt und durch eine hemiedrische Form mit dem salpetersauren Natron isomorph ist u. s. w. Das Flammenspectrum dieser bis zum Atomgewicht 123,4 gereinigten Substanz zeigt die blauen Caesiumlinien im intensivsten Glanze, die violetten Linien des ungereinigten Gemenges (vom Atomgewicht 109) dagegen so schwach, dass ein kleiner Chlorkaliumzusatz, welcher nur unmerklich auf die Linien Csα einwirkt, sie durch die vom Kalium herrührende Helligkeit des Grundes schon völlig verschwinden macht. Das nur einige Gramme betragende Material zu dieser Untersuchung war aus ungefähr 44000 Kilogrm. Dürkheimer Mineralwasser dargestellt. Bei Wiederholung der Darstellung aus ungefähr 150 Kilogrm. Sächsischen Lepidoliths wurde schon bei der ersten Behandlung mit Platinchlorid ein Product erhalten, das die violetten Linien zwischen Srδ und Kaβ auf das allerintensivste, von den Linien Csα dagegen keine Spur zeigte. Wäre dieses aus Lepidolith erhaltene Platindoppelchlorid ein Gemenge der Caesium- und Kaliumverbindung, so müssten neben den violetten auch noch die blauen Linien Csα sichtbar sein, da bei dem aus Dürkheimer Wasser erhaltenen Product durch Vermehrung des Chlorkaliumgehalts immer die violetten Linien zuerst verschwinden, die Caesiumlinien dagegen viel später, und zwar erst bei *sehr grossem Ueberschuss* des Kalisalzes. Es muss daher ausser dem Kalium, Natrium, Lithium und Caesium noch ein fünftes Alkalimetall geben, welches im Dürkheimer, Kreuznacher und anderen ähnlichen Mineralquellen in geringer, im Lepidolith aber in grösserer Menge auftritt.

Ich bin mit der Untersuchung dieses Metalles neben der des Caesiums gegenwärtig auf das Eifrigste beschäftigt.

XXIII.
Ueber das Fluorzirkon und seine Verbindungen.

Von

C. Marignac.

(Im Auszuge aus *Ann. de Chim. et de Phys. 3. Ser. Tom. LX*, zur Vervollständigung der vorläufigen Notiz dies. Journ. LXXX, 426.)

Die wenigen Untersuchungen über die Verbindungen des Zirkoniums aus früheren Zeiten, welche Berzelius zur Annahme der Formel $\dddot{Zr}$ für das Oxyd bewogen, sind erst ganz neuerlich um einige vermehrt und diese waren der Annahme Berzelius' für das Atomgewicht und die Formel der Zirkonerdesalze nicht günstig. Schon Berzelius selbst bemerkt, dass man das Zirkonium neben Silicium und Bor rücksichtlich seiner Eigenschaften stellen müsse; aber die Eigenschaften der Zirkonerde sind doch bedeutend verschieden von denen der Kieselsäure. Dagegen ist eine so grosse Analogie zwischen der Zirkonerde und Titansäure vorhanden, dass, wenn man nicht lange Zeit hindurch über die analoge Zusammensetzung der Titansäure und Kieselsäure in Zwiespalt gewesen wäre, die drei Körper Titan, Silicium und Zirkonium ohne Zweifel in eine Gruppe vereinigt worden wären. Erst die Untersuchungen über die Dampfdichten des Chlorsiliciums und Chlortitans stärkten die Ansichten über die Constitution der correspondirenden Säuren als aus 1 At. Metall und 2 At. Sauerstoff bestehend; darauf reihten H. Deville und Troost (LXXIV, 201) das Chlorzirkonium als $ZrCl_2$ ebenfalls zufolge der Dampfdichte in diese Gruppe, und dasselbe sucht Marignac durch die Untersuchung der Fluorzirkonverbindungen nachzuweisen. Wir entnehmen diesem umfangreichen Aufsatze die wesentlichen Thatsachen.

Zur Darstellung des Materials dienten fast ganz farblose Zirkone, wie sie früher von den Uhrmachern verwendet wurden, wahrscheinlich aus Ceylon herrührend. Nur

auf eine Weise gelangt man leicht, sicher und bequem zur Gewinnung des Fluorzirkons, nämlich durch Schmelzen des pulverisirten und gesiebten Zirkons mit dem 2—3fachen Gewicht Fluorkaliums. Arbeitet man mit nicht mehr als 20—30 Grm. Mineral, dann reicht eine Weingeistlampe als Wärmequelle aus, sonst ist Kohlenfeuer nöthig. In der leicht schmelzenden Masse ist nach etwa 15 Minuten die Zersetzung beendet. Man giesst aus, zerkleinert die Schmelze und kocht sie mit Flussäure haltigem Wasser aus, ohne das Kieselfluorkalium zu lösen. Das Kalium-Zirkonfluorid löst sich in heissem Wasser leicht und scheidet sich beim Erkalten fast vollständig wieder aus in Krystallen, von denen man in der Mutterlauge nur noch einen kleinen Theil rückständig findet. Es bedarf nur einer einzigen Umkrystallisirung, um das Salz ganz rein zu erhalten. Aus diesem gewinnt man die Zirkonerde am einfachsten durch starkes Glühen mit Schwefelsäure und Auslaugen mit heissem Wasser. Zwar hinterbleibt dann die Erde unlöslich in Säuren, selbst in Flusssäure, aber sie lässt sich leicht durch schwaches Glühen mit Fluorammonium in lösliches Fluorür verwandeln, und dieses ist nach Lösung in Flusssäure sofort geeignet, die gewünschten Doppelfluorüre zu liefern, man braucht nur die Oxyde oder kohlensauren Salze der betreffenden Metalle einzutragen.

Eine Beimengung der von Svanberg zuerst und allein in Zirkonen gefundenen Norerde hat der Verf. so wenig in seinen Präparaten entdecken können wie Berlin (s. dies. Journ. LVIII, 145).

Berechnet man aus Berzelius' Analysen der schwefelsauren Zirkonerde das Atomgewicht des Zirkoniums mit Zugrundelegung der Formel $\ddot{Zr}$, so ergiebt sich die Zahl 44,68. Diese ist aber ein wenig zu niedrig, und der Verf. hat daher die Zahl 45 adoptirt, ohne sie jedoch als äusserst genau anzusehen.

Das Zirkonfluorid vereinigt sich zwar mit den meisten Fluorüren basischer Metalle, indessen hat es keine sehr scharf ausgesprochen sauren Eigenschaften, und die Ver-

bindungen gehören viel weniger constant, als es beim Silicium-, Titan- und Zinnfluorid der Fall ist, einem bestimmten Typus an. Man findet daher auch weniger Beispiele des Isomorphismus zwischen diesen vier Gliedern einer Gruppe, als man es sonst erwarten sollte. Nur das Zink- und Nickel-Zirkonfluorid sind den ensprechenden Kieselfluor-, Titanfluor- und Zinnfluorverbindungen zum Verwechseln ähnlich.

Alle Fluorzirkonsalze mit Ausnahme derer des Kaliums und Natriums zersetzen sich beim Glühen an der Luft durch die Feuchtigkeit und es lässt sich von dieser Eigenschaft behufs analytischer Bestimmung sehr wohl Gebrauch machen, wenn man nur die Vorsicht übt, im Beginn so lange ganz schwach zu erhitzen, bis kein Fluorwasserstoff mehr entweicht; sonst entwickelt sich Fluorzirkon.

Im Allgemeinen ist das Verhältniss des Fluors im basischen Fluormetall zu dem im Zirkonfluorid folgendes 1 : 4; 2 : 4; 3 : 4; 4 : 4, am häufigsten findet sich das 2 : 4. Nur das sehr gut krystallisirte Natrium-Zirkonfluorid hat eine ganz ungewöhnliche Zusammensetzung.

Folgendes sind die näher untersuchten Salze.

Zirkonfluorid, $ZrF_2 + 3\dot{H}$.

Es scheidet sich beim langsamen Verdampfen einer mit etwas Flusssäure versetzten wässrigen Lösung in kleinen glänzenden schiefen Prismen aus, die in reinem Wasser nicht ganz ohne Zersetzung löslich sind, unter der Rothgluth allmählich alles Fluor verlieren und sich in Zirkonerde umwandeln und ihr Krystallwasser nicht ohne partielle Zersetzung beim Trocknen abgeben.

Durch Fällung der Lösung mit Ammoniak erhält man Zirkonerde, welche ein wenig basisches Fluorür zurückhält.

Kalium-Zirkonfluorid.

1) Die Verbindung $KF + ZrF_2$ entsteht gewöhnlich, wenn man Lösungen der beiden Constituenten zusammengiesst, wenigstens kann sie sogleich durch Auflösen und

[redacted]

Auskrystallisiren des zuerst abgeschiedenen Salzes erhalten werden.

Die Krystalle sind bald nadelförmige, bald kurze Prismen des rhombischen Systems mit Combinationen horizontaler Prismen und eines Oktaëders (ähnlich wie beim Salpeter) oder auch der geraden Endfläche oder blos horizontaler Prismen. Axenverhältniss a : b : c = 1 : 1,7496 : 1,0612. Sie sind wasserfrei, schmelzen bei Rothgluth und geben dabei mit der Zeit etwas Fluorwasserstoff ab. Bemerkenswerth ist die steile Löslichkeitscurve derselben für verschiedene Temperaturen: 1 Th. Salz bedarf bei + 2° C. 128 Th., bei + 15° 71 Th., bei 19° 59 Th. und bei + 100° nur 4 Th. Wasser zur Lösung. Daher gewinnt man nur bestimmbare Krystalle aus wenig concentrirten und langsam erkaltenden Lösungen.

Die Analyse des Salzes wird sehr leicht durch Erhitzen mit überschüssiger Schwefelsäure und starkes Glühen sicher bewerkstelligt. Im Rückstand bleibt reine Zirkonerde und in Lösung geht neutrales Kalisulfat. Die auf solche Weise ermittelte Zusammensetzung des Salzes führte zu der obigen Formel, in 100 Th.:

	Atomgew.	Berechn.	Gefunden.			
ZrF_2	83	58,86	58,64	58,78	58,67	59,02
KF	58	41,14	40,87	41,07	40,67	41,04

2) Die Verbindung $3.KF + 2.ZrF_2$ bildet sich nur bei Anwesenheit eines grossen Ueberschusses von Fluorkalium und zersetzt sich in das vorige Salz, wenn man sie aus Wasser umkrystallisiren will. Sie bildet kleine scharfe reguläre Oktaëder, zuweilen mit Combinationen des Würfels, die bei Rothgluth ohne Gewichtsverlust decrepitiren.

3) Die Verbindung $KF + 2\ ZrF_2 + 2\dot{H}$ bildet sich nur bei Ueberschuss von Zirkonfluorid und zersetzt sich mit Wasser. Die schiefen rhombischen Prismen sind ziemlich schlecht ausgebildet, verlieren bei 100° ihr Wasser und später Fluorwasserstoff.

Ammonium-Zirkonfluorid.

Das Salz $NH_4F + ZrF_2$ bildet wie das Kaliumdoppelsalz rhombische Prismen mit Oktaëdern, Makrodoma und

Pinakoiden, welche in Folge des sehr stark ausgebildeten Brachypinakoids und der hervortretenden geraden Endfläche tafelförmig erscheinen. Axenverhältniss a:b:c =1:1,7426:1,1482. Es verliert bei 100° nichts an Gewicht und hinterlässt beim Glühen 50,8 p.C. reine Zirkonerde.

Die Verbindung $3.NH_4F + 2.ZrF_2$ entsteht auf analoge Art wie das entsprechende Kalisalz, dem sie isomorph ist.

Die beiden Zirkondoppelfluoride des Kaliums und Ammoniums mit 3 At. Alkalifluorür haben dieselbe Zusammensetzung wie die entsprechenden Fluortitanverbindungen, sind aber nicht denselben isomorph, denn die letzteren gehören dem quadratischen System an. Inzwischen herrscht doch eine gewisse Aehnlichkeit zwischen beiden, insofern das Ammonium-Titanfluorid dem Cubooktaëder zum Verwechseln ähnelt. Gleiche Beziehungen kennt man zwischen jodsaurem Kali (Würfel) und jodsaurem Ammonium (quadratisches Prisma), und chlorsaurem Natron (Würfel) und chlorsaurem Silberoxyd (prismatisch), bei denen man eigentlich Isomorphismus erwartet.

Da die Axenverhältnisse der Kalium- und Ammonium-Zirkonfluoride, $KF + ZrF_2$ und $NH_4F + ZrF_2$, mit denen des Arragonits und Salpeters sehr nahe übereinstimmen; da letztere beide auch in Rhomboëdern und die den beiden Zirkonfluoriden entsprechenden Zinnfluorid- und Titanfluoridverbindungen in Rhomboëdern mit 107 und 108° krystallisiren, so drängt sich die Vermuthung auf, dass vielleicht auch die Zirkonfluoride des Kaliums und Ammoniums dimorph sein könnten und ihre andere Form dann mit der der Zinn- und Titanfluoride übereinstimmen würde.

Natrium-Zirkonfluorid, $5.NaF + 4.ZrF_2$.

Man bereitet dieses Salz entweder direct oder durch doppelte Zersetzung des Kalium-Zirkonfluorids mit Chlornatrium. Wie man auch die Verhältnisse der Zusammenmischung wählen möge, immer scheidet sich das Salz von obiger Formel aus. Gute Krystalle erhält man nur durch Verdampfen bei 50—60°, und zwar muss ein sehr reines

Product in Lösung sein. Zuerst scheiden sich nur warzige Gruppen aus, aber nach wiederholtem Umkrystallisiren erscheinen messbare tafelförmige schiefe Prismen auch Zwillinge. Die warzigen Gruppen haben übrigens mit den deutlich ausgebildeten Krystallen gleiche Zusammensetzung.

Das Salz ist schwer in Wasser löslich, es erfordert 258 Th. Wasser von $+18^0$ und 60 Th. siedendes. Bei Rothglühhitze verändert es sein Gewicht nicht.

Die Zirkonfluoride des *Baryums*, *Strontiums* und *Calciums* sind unlösliche Niederschläge, die keine Bürgschaft für ihre Reinheit bieten. Der Barytniederschlag, den Chlorbaryum in Kalium-Zirkonfluorid bewirkte, hatte die Formel $3BaF + 2ZrF_2 + 2\dot{H}$, aber er lässt Zweifel, ob ihm nicht Fluorbaryum beigemengt war. Krystallinisch und etwas mehr löslich erscheint das Blei-Zirkonfluorid, aber es zersetzt sich mit Wasser sogleich.

Magnesium-Zirkonfluorid, $MgF + ZrF_2 + 5\dot{H}$.

Dasselbe gewinnt man bei langsamer Verdunstung in kleinen glänzenden Krystallen, welche mit dem Mangan-Zirkonfluorid isomorph sind. Es ist nur wenig in Wasser löslich, in der Glühhitze verliert es alles Fluor und es lässt sich aus dem Rückstand durch wiederholte Digestion mit starker Salzsäure alle Magnesia ausziehen.

Mangan-Zirkonfluorid, $MnF + ZrF_2 + 5\dot{H}$.

Schiefe rhombische Prismen, oft auch Zwillige, deren Zusammensetzungsfläche die Basis ist, abgeplattet und spaltbar nach der Basis. Die Analyse desselben macht sich am leichtesten durch Zersetzung mittelst Schwefelsäure, schwaches Glühen und Behandlung mit verdünnter Salzsäure, wodurch alles Mangan in Lösung geht und die Zirkonerde rein zurückbleibt. Auch durch Glühen ohne Zusatz von Schwefelsäure zerlegt es sich.

Wenn dieses Salz mit überschüssiger Flusssäure und kohlensaurem Manganoxydul behandelt wird, so erhält man rosenrothe glänzende schiefe Prismen, $2MnF + ZrF + 6\dot{H}$,

die sich in kaltem Wasser lösen, mit heissem Wasser zersetzen, indem Manganfluorür sich abscheidet.

Cadmium-Zirkonfluorid, $2CdF + ZrF_2 + 6\dot{H}$.

Dieses ist mit dem zuletzt erwähnten Mangansalz isomorph. Es löst sich unzersetzt in Wasser und wird daraus wieder gewonnen.

Vermischt man seine Lösung mit Ueberschuss von Fluorzirkon, so scheiden sich beim Verdampfen blättrige Krystalle in fächerförmigen Gruppen aus, die aus $CdF + 2.ZrF_2 + 6\dot{H}$ bestehen.

Ein Salz aus gleichen Atomen beider Fluorüre scheint nicht zu existiren.

Zink-Zirkonfluoride.

Ein sehr leicht lösliches Salz, $ZnF + ZrF_2 + 6\dot{H}$, scheidet sich in schönen und grossen Krystallen des hexagonalen Systems aus (sechsseitige Prismen mit Rhomboëdern combinirt), spaltbar nach den Prismenflächen.

Enthält die Lösung Ueberschuss an Fluorzink, so erhält man schiefe rhombische Prismen, $2.ZnF + ZrF_2 + 12\dot{H}$, die mit dem analog zusammengesetzten Nickelsalz isomorph, in kaltem Wasser leicht löslich sind, im Kochen aber sich zersetzen.

Beide Salze sind durch Glühen zerstörbar, der Rückstand von Zirkonerde ist durch Salzsäure nur schwer vom Zinkgehalt zu befreien.

Nickel-Zirkonfluoride.

Die Verbindung $NiF + ZrF_2 + 6\dot{H}$ ist mit der entsprechenden Zinkverbindung wie mit Fluorsilicat und Zinnfluorid des Nickels isomorph.

Das Salz $2.NiF + ZrF_2 + 12\dot{H}$ erhält man nur schwer in glänzenden bestimmbaren schiefen Prismen, die vielfältige Zusammenwachsungen zeigen. Es bildet sich bei Anwesenheit von überschüssiger Flusssäure und Fluornickel leicht, löst sich unverändert wieder in Wasser, zersetzt sich aber bei längerem Kochen ein wenig.

[redacted]

Ein Salz von der Formel $(KF + ZrF_2) + (NiF + ZrF_2) + 8\dot{H}$ scheidet sich beim Vermischen von Kalium- mit Nickel-Zirkonfluorid in blassgrünen messbaren schiefen Prismen aus, die sehr wenig in Wasser löslich sind, bei 100° keinen Gewichtsverlust erleiden und bei höherer Temperatur gleichzeitig mit dem Wasser Fluorwasserstoff verlieren.

Kupfer-Zirkonfluoride.

Löst man in einer sauren Fluorzirkonlösung kohlensaures Kupferoxyd, so bildet sich gewöhnlich die Verbindung $3.CuF + 2.ZrF_2 + 16\dot{H}$. Sie scheidet sich in schönen blauen bestimmbaren schiefen Prismen aus, auch wenn ein Ueberschuss von Fluorzirkon in der Lösung war. Im letzteren Fall erhält man auch beim Verdampfen gleichzeitig blassblaue Krusten, die jedoch nur ein durch Kupfersalz verunreinigtes Fluorzirkon zu sein scheinen.

Setzt man zu der Lösung des vorigen Salzes Flusssäure und kohlensaures Kupferoxyd, so erhält man schöne blaue Krystalle der Verbindung $2CuF + ZrF_2 + 12\dot{H}$, welche in kaltem Wasser sich leicht lösen, im Kochen sich aber zersetzen. Die Krystalle sind augenscheinlich mit denen der entsprechenden Zink- und Nickelverbindung isomorph, doch zeigen sie einige Abweichungen in der Entwickelung gewisser Flächen. Darum muss man ihrer Grundgestalt eine andere Stellung geben, welche wohl auch für die beiden anderen Salze zweckmässig zu wählen wäre.

Im Anschluss beschreibt der Verf. einige andere Fluorüre, deren Kenntniss noch unvollständig war.

Kieselfluor-Ammonium, $NH_4F + SiF_2$.

Bei einer früheren Gelegenheit hat der Verf. die eigenthümliche Gestalt dieses Salzes, welches in Cubooktaëdern krystallisirt, beschrieben. Es fanden sich unter diesen bisweilen einige hexagonale Lamellen von derselben chemischen Zusammensetzung wie die regulären Krystalle.

Nachmals schieden sich aus einer mit Ammoniak abgesättigten unreinen Flusssäure etwas mehr solcher Krystalle aus, deren Analyse dasselbe Resultat gab.

Das Kieselfluor-Ammonium ist also dimorph. Wenn man die hexagonalen Krystalle aber in Wasser löst, so giebt die Lösung bis auf den letzten Tropfen nichts als Cubo-Oktaëder.

Die hexagonalen Blätter verändern sich nicht bei 100°, weiterhin werden sie weiss, ehe sie sich verflüchtigen; das reguläre Salz decrepitirt stark und wird nicht weiss vor seiner Verflüchtigung. Die Analyse ergab in 100 Th.:

			berechnet
NH_4	20,03	—	20,22
Si	15,85	14,97	15,73
F	—	64,68	64,05.

Fluorzink, $ZnF + 4\dot{H}$.

Dieses in Wasser nur wenig lösliche Salz bildet kleine ziemlich glänzende Krystalle, welche aus vorherrschenden Flächen eines Rhombenoktaëders in Combination mit dem brachydiagonalen Doma und einem Prisma $\infty\breve{P}2$ bestehen. Es verliert bei 100° sein Wasser fast vollständig und hinterlässt bei Luftzutritt geglüht 46,37 p.C. Zinkoxyd.

Ammonium-Eisenfluorid, $3.NH_4F + \text{F}eF_3$.

Kleine farblose, sehr glänzende reguläre Oktaëder, welche nur wenig in Wasser sich lösen und bei 100° keinen Gewichtsverlust erleiden. Sie hinterlassen geglüht 35,8 p.C. Eisenoxyd und werden durch Ammoniak vollständig zerlegt.

XXIV.
Ueber die Verbindungen der Salpetersäure mit Eisenoxyd.

Bekanntlich entsteht bei Behandlung des Eisens mit Salpetersäure von 1,115 spec. Gew. und darunter nur sal-

petersaures Eisenoxydul, gemischt mit salpetersaurem Ammoniak ($10\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N} + 8Fe + 3\dot{H} = 8\dot{Fe}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N} + \dot{N}H_4\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N}$). Hat aber die Säure ein höheres specifisches Gewicht, dann bildet sich nur Eisenoxydsalz und die Menge des gelösten Eisenoxydes im Verhältniss zur vorhandenen Salpetersäure ist sehr wechselnd. Scheurer-Kestner hat versucht, die Natur der unter verschiedenen Bedingungen entstehenden Eisenoxydnitrate genauer zu erforschen (*Ann. de Chim. et Phys.* 3. *Sér. LV.*). (Vorläufige Notiz darüber d. Journ. LXXVI, 503.)

Wenn man einige Zeit Eisen mit einer Salpetersäure von höherem specifischen Gewicht in Berührung gelassen hat, so bilden sich mehr oder weniger basische Salze, die als Gallert in der Flüssigkeit schwimmen und in Wasser von 40° sich nach einiger Zeit lösen. Will man die Entstehung dieser Salze vermeiden, so muss das Eisen aus der Säure entfernt werden, sobald die Einwirkung sich zu mässigen beginnt. Im Augenblick, wo die durch die chemische Reaction hervorgerufene Wärme den höchsten Grad erreicht hat, ist die Salpetersäure schon gesättigt und nachher entsteht ein Theil eines basischen Salzes, der jedoch gelöst bleibt. So enthielt eine Lösung, mit Säure von 1,241 spec. Gew. bereitet, auf 25,58 Th. $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N}$ 14,39 $\overline{\overline{F}}e$, solche mit Säure von 1,263 spec. Gew. auf 27,03 $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N}$ 14,96 $\overline{\overline{F}}e$, solche mit Säure von 1,285 spec. Gew. auf 28,06 $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N}$ 15,81 $\overline{\overline{F}}e$ und solche mit Säure von 1,308 auf 29,81 $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N}$ 17,62 $\overline{\overline{F}}e$. Es war also in allen Fällen mehr Eisenoxyd gelöst, als dem neutralen Nitrat (100 $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N}$ auf 49,444 $\overline{\overline{F}}e$) entspricht.

Die Lösungen sind braun, entfärben sich bei Zusatz von Wasser und Salpetersäure ohne Niederschlag und zersetzen sich beim Kochen unter Abscheidung eines ochrigen Niederschlages und Entwickelung von Säure. Die beiden Flüssigkeiten mit dem geringsten Eisengehalt krystallisirten bei — 10°, die anderen nicht.

Führt man in eine Säure von 1,332 spec. Gew. eine angemessene Menge Eisen ein, so scheiden sich aus der Lösung von 1,580 spec. Gew. beim Erkalten schöne rechtwinklige braune Prismen ab, die auf Papier getrocknet

fast farblos werden. Am leichtesten und sichersten gewinnt man die Krystalle aus 25 Th. einer Säure von **1,332** spec. Gew., in welcher $3\frac{1}{2}$ Th. Eisen gelöst sind; diess entspricht etwa 4 Aeq. $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N}$ auf 2 Aeq. Fe; $4\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N} + 2Fe = \overset{\cdots}{\overline{Fe}}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N}_3 + \overset{\cdot\cdot}{N}$.

Die Krystalle lösen sich in jeglichem Verhältniss in Wasser und Alkohol zu einer braunen Flüssigkeit, sie sind sehr deliquescent, ihre braune Lösung wird durch Salpetersäure entfärbt. Im trocknen Wasserstoffstrom getrocknet bestehen sie aus $\overset{\cdots}{\overline{Fe}}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N}_3 + 18\dot{H}$, in **100** Th.:

		berechnet
$\overset{\cdots}{\overline{Fe}}$	19,50	19,80
$\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N}$	40,40	40,10
$\dot{H}$	—	40,10.

In Wasser löst sich das Salz unter beträchtlicher Temperaturerniedrigung; 2 Th. Krystalle und 1 Th. Wasser bewirken einen Temperaturabschlag von 18,75°. In der Wärme zersetzt es sich leicht; bei $+50^0$ C. entwickeln sich schon Dämpfe von Salpetersäure.

Wird die Lösung des Salzes mit Alkali so lange versetzt, bis der entstandene Niederschlag sich nicht mehr löst, so bildet sich eine dunkelrothe Lösung, die nicht ein Doppelsalz, sondern ein basisches lösliches Nitrat enthält, denn hat man die Operation mit kohlensaurem Kali ausgeführt, so scheidet Alkohol reinen Salpeter aus und zwar so viel, als dem angewandten Kalicarbonat entspricht, und die Lösung bleibt roth. Dieses basische Salz erhält man direct, wenn **100** Th. neutrales Eisenoxydnitrat durch überschüssiges Ammoniak zersetzt werden und das daraus erhaltene Eisenoxydhydrat mit einer Lösung von **200** Th. des krystallisirten Salzes digerirt wird. Es löst sich das Eisenoxyd vollständig, aber die Lösung zersetzt sich schon bei **50°**.

Dampft man sie zwischen 30 und 40^0 ein, so wird sie erst syrupdick und zuletzt liefert sie eine amorphe schwarze glänzende Masse, die aus $\overset{\cdots}{\overline{Fe}}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N}_2$ besteht, sich leicht in Wasser und Weingeist löst, aber durch Salpetersäure aus der

Lösung wieder gefällt wird, um sich nachher wieder in Wasser zu lösen.

Wird auf ähnliche Art wie vorher Eisenoxydhydrat aus 200 Th. des neutralen Nitrates bereitet und mit 100 Th. der Krystalle digerirt, so löst es sich auch hier völlig, wenn die Concentration der Lösung nicht zu stark ist, aber beim Verdampfen zwischen 30 und 40° entsteht schon ein wenig Niederschlag. Die trockene schwarze glänzende Masse löst sich in Wasser und Alkohol nicht mehr vollständig und die Zusammensetzung ist nicht $\overline{\overline{Fe}}\overset{\cdot\cdot\cdot}{\ddot{N}}$, wie man erwarten sollte, sondern reicher an Eisenoxyd und ärmer an Salpetersäure. Auch aus dieser Lösung fällt Salpetersäure das Salz unverändert heraus.

Alle drei Nitrate werden in ihrer wässrigen Lösung durch Kochen zersetzt, indem sie Niederschläge geben, die bei 100° schwarze und glänzende Massen, zerrieben ein hellgelbes Pulver darstellen.

Das aus dem neutralen Nitrat so gewonnene basische Salz hat während der ganzen Dauer des Kochens die Zusammensetzung $\overline{\overline{Fe}}_2\overset{\cdot\cdot\cdot}{\ddot{N}} + \dot{H}$, das aus dem $\overline{\overline{Fe}}\overset{\cdot\cdot\cdot}{\ddot{N}}_2$ sich niederschlagende die Zusammensetzung $\overline{\overline{Fe}}_3\overset{\cdot\cdot\cdot}{\ddot{N}} + 2\dot{H}$, während die Zusammensetzung der kochenden Lösung die ursprüngliche bleibt, denn es verdampft der dem basischen Niederschlag entsprechende Theil Salpetersäure völlig. Das aus dem zweibasischen Nitrat $\overline{\overline{Fe}}\overset{\cdot\cdot\cdot}{\ddot{N}}$ durch Kochen sich abscheidende Salz hat die Zusammensetzung $\overline{\overline{Fe}}_4\overset{\cdot\cdot\cdot}{\ddot{N}} + 3\dot{H}$.

Schliesslich erwähnen wir einiger Versuche des Verf. über den sogenannten passiven Zustand des Eisens. Salpetersäure von 1,384 spec. Gew. greift das Eisen noch heftig und schnell an, aber wenn die Lösung sich ihrer Sättigung nähert, wird das Eisen glänzend und passiv. Stellt man es dann in Säure von geringerem specifischen Gewicht, so bleibt es unangegriffen, es sei denn, dass man es mit einem anderen Stück Eisen in Berührung bringt. Hat man diess gethan und die heftige Gasentwickelung begonnen, und bringt dasselbe sogleich in die erste Eisen*lösung*, so nimmt es nach wenigen Augenblicken seinen

passiven Zustand wieder an. Die Ursache davon liegt nicht in dem Sättigungsgrad der Säure mit Eisenoxyd, denn das eine Mal trat der passive Zustand ein, als das Verhältniss der Säure zum gelösten Oxyd war = 2,5 : 1, das andere Mal war es = 2,3 : 1 und das dritte Mal = 2,4 : 1, immer also war mehr Säure vorhanden, als dem neutralen Salze entspricht.

XXV.

Ueber ein Doppelsalz aus kohlensaurem Kalk und Chlorcalcium.

Von

J. Fritzsche.

(Aus dem *Bullet. de l'acad. de St. Petersbourg.*)

Beim Auflösen von krystallisirtem Chlorcalcium, welches zu technischen Zwecken in grosser Menge dargestellt worden war, blieb eine kleine Menge eines sandartigen Pulvers ungelöst, welches, so lange die Chlorcalciumlösung concentrirt war, ein gelbliches Ansehen hatte, in verdünnter Lösung aber nach einiger Zeit blendend weiss wurde. Dem Grunde dieses Verhaltens nachforschend, fand ich, dass das fragliche Pulver aus Krystallen einer Doppelverbindung von Chlorcalcium mit kohlensaurem Kalk bestand, und dass die Veränderung seines Ansehens von einer Zersetzung herrührte, welche es durch Wasser erleidet. Uebergiesst man nämlich die Krystalle auf einer Glasplatte mit Wasser und betrachtet sie unmittelbar darauf durch das Mikroskop, so findet man sie in den ersten Augenblicken noch vollkommen durchsichtig und bemerkt keinerlei Veränderung an ihnen; bald aber beginnt auf ihrer Oberfläche zuerst eine Trübung und dann eine körnige Ausscheidung sichtbar zu werden; nach und nach verlieren sie, in Folge der allmählichen Auflösung des Chlor-

calciums, ihre Durchsichtigkeit gänzlich, und endlich bleiben von ihnen nur zusammenhängende, der Form und Grösse der Krystalle entsprechende Gerippe von kohlensaurem Kalk übrig. Bei der Berührung oder durch gelinden Druck zerfallen diese Gerippe, und bei der Betrachtung ihrer Bruchstücke durch das Mikroskop erkennt man, dass sie grösstentheils aus Rinden bestehen, welche durch Aneinanderreihung sehr kleiner *kugeliger* Massen entstanden sind; zwischen ihnen finden sich auch einzelne Kugeln und andere kleine Gemengtheile von nicht deutlich erkennbarer Form, aber keinerlei deutlich-krystallinische Bildungen. Aus diesem Verhalten folgt nothwendig, dass das Doppelsalz sich als solches aufgelöst haben muss, und dass der kohlensaure Kalk sich erst aus dieser, unmittelbar nach dem Entstehen sich zersetzenden Auflösung abgeschieden hat; aus der Kugelform aber, welche er dabei annimmt, ergiebt sich, dass seine Ausscheidung in einem, nach G. Rose *) der Kreide eigenthümlichen, dritten heteromorphen Zustande stattgefunden hat, welchem der Name des amorphen beigelegt worden ist.

Bei der Beobachtung dieser Zersetzung erkannte ich ausserdem noch, dass das fragliche Pulver nicht aus reinem Doppelsalze bestand, sondern mehrere fremdartige Beimengungen enthielt, namentlich Körner von Quarzsand, kleine Krystalle von Gyps und noch andere kleine Krystalle, welche sich ohne Rückstand auflösten und wahrscheinlich aus Kochsalz bestanden; die letzteren namentlich waren sehr klein und konnten durch die weiter unten beschriebene Behandlung grösstentheils entfernt werden.

Da das Doppelsalz nur in sehr kleiner Menge in der ganzen Masse des Chlorcalciums vertheilt und nur selten nesterartig in etwas grösserer Anhäufung näher beisammen sich fand, so gelang es mir nicht, es ohne Anwendung von Wasser zu sammeln, um es aber in möglichst unzersetztem Zustande zu erhalten, verfuhr ich auf folgende Weise. Das grösstentheils aus compacten Krystallmassen und nur auf der Oberfläche aus einzelnen Krystal-

*) Dies. Journ. LXXXI, 337.

len bestehende Chlorcalcium wurde nach dem Zerschlagen der Flasche, in der es sich gebildet hatte, in kleine Stücke zerschlagen und in einem Porcellangefässe unter beständigem Umrühren aus einer Spritzflasche mit einem feinen Wasserstrahle bespritzt; sobald die gebildete Auflösung das Chlorcalcium beinahe bedeckte, wurde sie abgegossen und so fortgefahren, bis nur noch wenig Chlorcalcium ungelöst geblieben war, welches nun mechanisch entfernt wurde, indem die Flüssigkeit mit dem in ihr enthaltenen Bodensatze durch ein Nesseltuch geseiht wurde, dessen Maschen hinreichend gross waren, um den Krystallen des Doppelsalzes den Durchgang zu gestatten. Aus der durchgeseihten Flüssigkeit setzte sich nun bald eine Schicht des Doppelsalzes als sandartiges Pulver ab, welches auf ein Seihtuch von feinem Nesseltuche gebracht und auf diesem durch mehrmaliges Eintauchen in die abgelaufene Flüssigkeit, so wie auch durch Aufgiessen neuer Chlorcalciumlösung von allen feineren Gemengtheilen möglichst getrennt wurde; dann wurde das Nesseltuch mit dem darauf zurückgebliebenen Doppelsalze so lange zwischen Fliesspapier gepresst, bis fast alle ihm anhängende Flüssigkeit aufgesogen worden war, und zuletzt noch das vom Nesseltuche abgenommene Doppelsalz durch weiteres Pressen zwischen mehrmals erneutem Fliesspapier möglichst von aller Mutterlauge befreit. So wurde es endlich in ziemlich trockenem Zustande erhalten, in welchem ich es zu Analyse I. unmittelbar anwendete, weil ich der Meinung war, es müsse hygroskopisch sein; später aber fand ich, dass es im Gegentheile, wenigstens in der trockenen Luft unserer geheizten Zimmer, beim Liegen an derselben noch etwas Wasser verlor und dann ein vollkommen trockenes Ansehen erhielt. Da aber in dieser trockenen Luft krystallisirtes Chlorcalcium trocken bleibt und eine Lösung davon zu Krystallen eintrocknet, so konnte diese Trockenheit keinen Beweis für die Entfernung alles anhängenden Chlorcalciums abgeben, und da ferner wegen der Zersetzbarkeit des Doppelsalzes eine weitere Behandlung desselben mit Lösungsmitteln zur Entfernung der ihm noch anhängenden Mutterlauge nicht angewendet werden konnte,

so war es unmöglich, das Doppelsalz in vollkommen reinem Zustande zu erhalten; die Analysen desselben konnten daher auch nur annähernde Resultate geben, dennoch aber ergiebt sich aus ihnen mit Bestimmtheit, dass das Doppelsalz aus 1 At. Chlorcalcium, 2 At. kohlensaurem Kalk und 6 At. Krystallwasser zusammengesetzt ist.

I. 2,000 Grm. wurden mit Wasser übergossen und, während zuweilen umgerührt wurde, damit so lange stehen gelassen, bis die vollständige Zersetzung erfolgt war, worauf der ungelöst gebliebene Rückstand auf einem gewogenen Filter gesammelt, bei +110° C. getrocknet, und nun gewogen wurde; seine Menge betrug 0,960 Grm., beim Auflösen in Chlorwasserstoffsäure liess er aber einen 0,020 Grm. betragenden, grösstentheils aus Quarzsand bestehenden unlöslichen Rückstand, und es waren also nur 1,980 Grm. Doppelsalz angewendet und nur 0,940 Grm. oder 47,47 p.C. kohlensaurer Kalk erhalten worden. Die von letzterem abfiltrirte Flüssigkeit wurde, mit Schwefelsäure versetzt, abgedampft und gab 0,628 Grm. geglühten schwefelsauren Kalk, welche 0,512 Grm. oder 25,86 p.C. wasserfreien Chlorcalciums entsprechen. Als Verlust waren demnach 26,67 p.C. Krystallwasser erhalten worden.

II. 1,650 Grm. einer anderen Portion verloren beim Liegen an der Luft 0,011 Grm., und die rückständigen 1,639 Grm. liessen bei der Behandlung mit Wasser 0,778 Grm. unlöslichen Rückstand, wovon 0,014 Grm. in Chlorwasserstoffsäure unlöslich waren; 1,625 Grm. des Doppelsalzes hatten also 0,764 Grm. oder 47,01 p.C. kohlensauren Kalk gegeben. Die von letzterem abfiltrirte Flüssigkeit wurde mit oxalsaurem Ammoniak gefällt und durch gelindes Glühen des erhaltenen Niederschlages 0,395 Grm. kohlensaurer Kalk erhalten, welche 0,438 Grm. oder 26,95 p.C. wasserfreiem Chlorcalcium entsprechen. Der Verlust an Krystallwasser betrug 26,04 p.C.

III. 2,710 Grm. einer neuen Portion gaben beim Auflösen in Salpetersäure in einem Geissler'schen Apparate einen Verlust von 0,544 Grm. Kohlensäure, es blieben aber dabei 0,085 Grm. unlöslicher Rückstand; es waren also

nur 2,625 Grm. Doppelsalz angewendet und daher 20,71 p.C. Kohlensäure = 47,22 p.C. kohlensaurer Kalk erhalten worden.

IV. 1,410 Grm. Doppelsalz wurden in Salpetersäure gelöst und liessen dabei 0,040 Grm. unlöslichen Rückstand; die Lösung der 1,370 Grm. des Doppelsalzes wurde mit salpetersaurem Silber gefällt und dadurch 0,910 Grm. geschmolzenes Chlorsilber erhalten, welche 0,225 Grm. oder 16,42 p.C. Chlor = 25,75 p.C. Chlorcalcium entsprechen.

V. 0,420 Grm. eines auf die weiter unten anzugebende Weise dargestellten Doppelsalzes gaben als in Wasser unlöslichen Rückstand 0,201 Grm. oder 47,85 p.C. kohlensauren Kalk, welcher sich ohne Rückstand in Chlorwasserstoffsäure löste; aus der wässrigen Lösung wurden durch Fällen mit oxalsaurem Ammoniak und sorgfältiges Glühen des Niederschlages 0,098 Grm. kohlensaurer Kalk erhalten, welche 0,109 Grm. oder 25,95 p.C. Chlorcalcium entsprechen. Als Verlust waren also 26,20 p.C. Krystallwasser erhalten worden.

VI. 1,425 Grm. Doppelsalz verloren beim Erhitzen bis + 150° C. im Luftstrome 0,370 Grm. oder 25,96 p.C. Wasser.

Die gelbliche Farbe des Doppelsalzes rührte von einem geringen Metallgehalte her, dessen Gegenwart sich durch die dunkle Färbung zu erkennen gab, welche Schwefelwasserstoff in der durch Ammoniak neutralisirten Lösung in Chlorwasserstoffsäure hervorbrachte; er war aber viel zu unbedeutend, um bei der Analyse in Betracht gezogen zu werden, und wurde daher nicht weiter berücksichtigt.

	Berechnet:		Gefunden: I.	II.	V.		
1 At. Chlorcalcium	694,931	26,49	25,86	26,95	25,95	25,75	IV.
2 At. kohlens. Kalk	1253,302	47,78	47,47	47,01	47,85	47,22	III.
6 At. Wasser	675,000	25,73	26,67	26,04	26,20	25,96	VI.
	2623,233	100,00	100,00	100,00	100,00.		

Sehr bemerkenswerth ist die Rolle, welche das Krystallwasser in dem Doppelsalze spielt, denn auf seine Gegenwart ist die Existenz des Doppelsalzes basirt, und die beiden übrigen Bestandtheile trennen sich von einander, sobald das Krystallwasser ausgetrieben wird. Diess er-

[redacted]

kennt man durch das Mikroskop, und zwar daran, dass der kohlensaure Kalk in dem entwässerten Salze in einer ganz ähnlichen Form enthalten ist, wie in dem Rückstande von der allmählichen Zersetzung des Doppelsalzes durch Wasser. Schon vor dem Benetzen des entwässerten Salzes mit Wasser kann man diess, an einzelnen Krystallen wenigstens, deutlich wahrnehmen, bei dem Benetzen aber findet man, dass das Wasser keine andere Veränderung hervorbringt, als die Ausziehung des Chlorcalciums aus den schon fertig gebildeten Gerippen von kohlensaurem Kalk. Diese Gerippe zerfallen eben so leicht als die bereits bei der Einwirkung des Wassers auf das nicht entwässerte Doppelsalz beschriebenen, und wie diese bestehen sie aus körnigen, theils kugeligen, theils spindelförmigen Gebilden, an denen ich niemals eine deutliche Krystallform erkennen konnte; ob die spindelförmigen Körper vielleicht eine Arragonitbildung sind, muss ich dahingestellt sein lassen. Die schnellere oder langsamere Erhitzung beim Austreiben des Krystallwassers fand ich von Einfluss auf die Beschaffenheit der Gerippe; bei einem sehr schnell in einem Platingefässe über freiem Feuer entwässerten Doppelsalze zerfiel der kohlensaure Kalk beim Benetzen mit Wasser grösstentheils von selbst zu einem feinkörnigen Pulver, während nach langsamem Erhitzen in Glasgefässen in einem Luft- oder Flüssigkeitsbade die Gerippe beim Benetzen zusammenhängend blieben, und auch nach dem Zerdrücken die Kugeln wenigstens noch mannichfach an einander gereiht erschienen. Alles diess hängt übrigens mit dem Umstande zusammen, dass die Krystalle des Doppelsalzes beim Entwässern aneinander backen, was nur durch ein theilweises Schmelzen des Doppelsalzes in seinem Krystallwasser geschehen kann; dadurch aber sind in Bezug auf den kohlensauren Kalk dieselben Bedingungen gegeben, wie bei der Zersetzung des Doppelsalzes durch Wasser. Dieses Zusammenbacken findet schon im Wasserbade statt, darin aber geht die Austreibung des Krystallwassers nur sehr langsam vor sich, denn nach mehr als vierstündigem Erhitzen im Luftstrome in einem in siedendem Wasser liegenden Kugel-

rohre war nur etwas mehr als die Hälfte des Wassergehaltes weggegangen; selbst als hierauf ein bei +125° C. kochendes Chlorcalciumbad angewendet wurde, ging der Rest des Krystallwassers fast eben so langsam weg, und ich musste zum Luftbade meine Zuflucht nehmen, um den Versuch schneller zu beendigen.

Den Bedingungen nachforschend, unter welchen sich das Doppelsalz gebildet hatte, fand ich, dass dieselben in dem Umstande lagen, dass die Chlorcalciumlösung zur Ausfällung metallischer Verunreinigungen mit einem Ueberschusse von Einfachschwefelnatrium behandelt worden war. Diese Lösung stammte von der Platinreinigung nach einer Methode von Döbereiner her, bei welcher die rohe Platinlösung mit Aetzkalk gefällt und die vom erhaltenen Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit zur Trockne eingedampft und bis zur Zerstörung des Platinchlorids geglüht wird. Die durch Behandlung der geschmolzenen Masse mit Wasser erhaltene Lösung war nach dem Abscheiden des pulverförmigen Platins zuerst mit Aetzkalk so lange versetzt worden, als noch ein Niederschlag entstand, dann filtrirt und unter Zusatz von etwas Einfachschwefelnatrium in einem gusseisernen Kessel abgedampft worden, bis ihr Kochpunkt auf 120° C. gestiegen war. Nun hatte man nochmals Schwefelnatrium, und zwar im Ueberschusse hinzugesetzt, dann wieder filtrirt und die Flüssigkeit in grossen Glasflaschen von 60—70 Pfund Inhalt der Krystallisation überlassen. Dabei nun muss eine Anziehung von Kohlensäure aus der Luft stattgefunden und kohlensaurer Kalk sich gebildet haben, dieser aber gleich im Entstehungsmomente mit dem Chlorcalcium eine Verbindung eingegangen sein. Ob dabei vielleicht ein kleiner Gehalt an basischem Chlorcalcium mitgewirkt habe, muss ich dahingestellt sein lassen, nothwendig zur Bildung des Doppelsalzes ist ein solcher aber nicht, denn ich erhielt es auch, als ich eine Lösung von reinem krystallisirten Chlorcalcium mit einem Zusatze von reinem krystallisirten Einfachschwefelnatrium bis zum Kochpunkte von +120° C. verdampfte und der Krystallisation überliess. Andererseits ist aber auch die Gegenwart einer Schwefelverbindung

[redacted]

kein nothwendiges Erforderniss zur Bildung des Doppelsalzes, denn ich erhielt es ebenfalls, als ich eine höchst concentrirte, mit Aetzammoniak versetzte Lösung von reinem Chlorcalcium an der atmosphärischen Luft stehen liess; das zu Analyse V. angewendete Präparat war auf diese Weise gewonnen. Durch künstliche Vermehrung des Kohlensäuregehaltes der über einer solchen Lösung stehenden Luft kann man die Bildung des Doppelsalzes beschleunigen, allein dann bilden sich leicht auch kugelige Ausscheidungen von reinem kohlensauren Kalk. Leitet man durch eine solche Lösung einen Strom von Kohlensäure, so bleibt sie einige Zeit hindurch klar, und erst später erfolgt eine Ausscheidung entweder von Doppelsalz allein, oder auch gleichzeitig mit ihm von kohlensaurem Kalk; beim Erhitzen aber trübt sich die klare Lösung sogleich durch Ausscheidung von kohlensaurem Kalk in ausserordentlich feinkörnigem Zustande. Durch eine Lösung von kohlensaurem Ammoniak entsteht in einer höchstconcentrirten Lösung von Chlorcalcium ein aus höchstfeinen mikroskopischen Blättern bestehender Niederschlag, welcher wahrscheinlich nichts anderes als das in Rede stehende Doppelsalz ist; diese Blätter haben aber gewöhnlich nur eine geringe Beständigkeit und zersetzen sich unter Ausscheidung von kohlensaurem Kalk, wozu vielleicht die bei ihrer Bildung stattfindende Kohlensäureentwickelung das ihrige beiträgt. An einem unmittelbar nach der Bildung durch Filtriren und Pressen zwischen Fliesspapier erhaltenen, unzersetzt gebliebenen Präparate sah ich beim Behandeln mit Wasser eine ganz ähnliche Zersetzung vor sich gehen, wie bei dem Doppelsalze, zur Analyse konnte ich mir jedoch keine hinreichende Menge eines tauglichen Präparates darstellen.

Was die Krystallform des Doppelsalzes betrifft, so muss es, den Beobachtungen zufolge, welche mein verehrter College v. Kokscharow an mikroskopischen, aus ammoniakalischer Chlorcalciumlösung erhaltenen Krystallen angestellt hat, vorläufig unentschieden bleiben, ob sie zum rhombischen oder zum monoklinoëdrischen Systeme gehört. Im ersteren Falle bilden die Krystalle lange rhom-

bische Säulen ∞P, deren scharfe Seitenkanten durch eine sehr breite Fläche des Brachypinakoids $\infty \breve{P} \infty$ abgestumpft sind, und deren Enden durch zwei Flächen eines Makrodomas, $\bar{P} \infty$, zugeschärft sind. Im zweiten Falle bilden die Krystalle kurze rhombische Prismen mit mehreren schiefen Endflächen, deren eine sehr breit ist.

XXVI.
Einwirkung des Broms auf Stickoxyd.

Die Untersuchungen H. Landolt's über diesen Gegenstand (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXVI, 177) haben das Ergebniss geliefert, dass das Brom auf gleiche Weise wie das Chlor mit dem Stickoxyd Verbindungen liefert, welche der sogenannten chlorsalpetrigen Säure und der Chloruntersalpetersäure entsprechen. Aber der Verf. hat ausserdem auch noch die Bildung einer Bromsalpetersäure beobachtet, in welcher an Stelle von 3 At. Sauerstoff der Salpetersäure 3 At. Brom enthalten sind.

Wenn durch stark abgekühltes Brom trockenes Stickoxydgas langsam geleitet wird, so wird letzteres völlig absorbirt, das Brom färbt sich schwarzbraun und vermehrt ansehnlich sein Volum. Diese Flüssigkeit zersetzt sich schnell mit Wasser, indem sie sich entfärbt und Bromwasserstoff und höhere Oxydationsstufen des Stickstoffs liefert. Bleibt die Temperatur des Broms zwischen -7 und -15^0, so absorbirt 1 Aeq. Brom stets 1 Aeq. Stickoxyd, steigt aber die Temperatur über -4^0, dann wechselt die Menge des aufgenommenen Stickoxydes.

Die Verbindung NO_2Br, *bromsalpetrige Säure*, bildet eine schwarzbraune Flüssigkeit von -2^0 Siedepunkt, welche in Wasser über 0^0 untersinkt und bei $+14^0$ Gasblasen von Stickoxyd entwickelt. Diese Zersetzung geschieht nach der Gleichung $3 . NO_2Br + 3\dot{H} = 3HBr + \overset{\cdot\cdot\cdot}{\ddot{N}} + 2\ddot{N}$. Die Dämpfe der Substanz sind braunroth und haben nicht

mehr die ursprüngliche Zusammensetzung. Während die unzersetzte Substanz 72,73 p.C. Brom enthält, findet sich in dem Dampfe derselben je nach der Temperatur, bei welcher er sich entwickelt, eine wechselnde Menge, z. B. bei -2^0 59,7 p.C., bei $+7^0$ 62,53 p.C. Es zersetzt sich also die bromsalpetrige Säure beim Kochen und daher steigt ihr Kochpunkt fortdauernd.

Um zu ermitteln, ob die Dämpfe Gemenge von Brom und Stickoxyd, oder von bromsalpetriger Säure mit Stickoxyd, oder von NO_2Br_2 mit Stickoxyd seien, bestimmte der Verf. das specifische Gewicht und unterwarf sie der Zersetzung mit Wasser. Der bei $+8-9^0$ analysirte Dampf hatte 2,786 spec. Gew. und 63,09 p.C. Brom, der von $13-14^0$ C. 2,866 spec. Gew. und 64,16 p.C. Brom. Nimmt man an, dass in der bromsalpetrigen Säure 4 Vol. Stickoxyd mit 2 Vol. Bromdampf zu 4 Vol. = 1 Aeq. Dampf der Verbindung zusammengetreten sind, dann stimmt das specifische Gewicht des bei $8-9^0$ untersuchten Dampfes mit dem eines Gemenges von 7 Vol. NO_2Br und 4 Vol. $\ddot{N}$ überein, und das des bei $13-14^0$ untersuchten mit dem eines Gemenges von 2 Vol. NO_2Br mit 1 Vol. $\ddot{N}$. Mit solcher Annahme stimmt auch die Thatsache zusammen, dass der fragliche Dampf durch Quecksilber unter Hinterlassung von Stickoxyd zerlegt wird, ohne sein Volum zu ändern.

Die bromsalpetrige Säure zersetzt sich also theilweis beim Sieden ganz analog der salpetrigen Säure, indem aus $2.NO_2Br$ entsteht $\ddot{N}$ und NO_2Br_2, welche letztere Verbindung in der Retorte zurückbleibt. Ein Theil der bromsalpetrigen verdampft unzersetzt und mischt sich mit dem Zersetzungsproduct $\ddot{N}$ des anderen Theils. Der Retortenrückstand wird daher immer bromreicher, indem er bei $+20^0$ schon 81,10 p.C. Brom enthält.

Ist der Siedepunkt über 27^0 gestiegen, so fangen die Dämpfe schon bei gewöhnlicher Temperatur an, sich zu verdichten. Zwischen 30 und 50^0 in drei Antheilen aufgefangen enthielten die Flüssigkeiten zwischen 82,64 und 83,64 p.C. Brom, was der Zusammensetzung der *Bromunter-*

salpetersäure, NO_2Br_2, nahezu entspricht; denn diese verlangt 84,21 p.C. Brom. Sie ist eine schwarzbraune Flüssigkeit, unlöslich in Wasser und sich damit zersetzend, indem auf 2 Aeq. Bromwasserstoff 1 Aeq. Salpetersäure (wenn Luft anwesend ist) entsteht.

Diese Verbindung besitzt keinen constanten Siedepunkt und zersetzt sich ebenfalls beim Kochen theilweis, indem sich *Bromsalpetersäure*, NO_2Br_3, bildet. Denn der zwischen 50—53° aufgefangene Antheil des Destillats enthält 88,25 p.C. Brom, die Theorie verlangt 88,89 p.C. Man gewinnt die Bromsalpetersäure auch, wenn man Brom bei +5—10° mit Stickoxyd sättigt und die beim Erhitzen bei 40—55° übergehenden Dämpfe sich verdichten lässt, ohne abzukühlen, oder einfacher, wenn in Brom so lange Stickoxyd eingeleitet wird, bis eine Probe mit Wasser sich entfärbt.

Die Bromsalpetersäure ist eine braune Flüssigkeit von 2,628 spec. Gew. bei 22,6°, die mit Wasser in 3 Aeq. Bromwasserstoff und 1 Aeq. Salpetersäure ohne Auftreten rother Dämpfe sich zersetzt.

Rasch erhitzt lässt sich dieselbe ohne wesentliche Zerstörung destilliren, bei langsamer Erwärmung aber entweichen anfangs stickoxydreichere Producte und schliesslich fast reines Brom.

Mit Aether und absolutem Alkohol mischt sie sich anfangs unzersetzt, mit Silber- oder Quecksilberoxyd entwickelt sie NO_4 und Sauerstoff, ihr Dampf bringt Antimonnatrium zur Entzündung.

Die bromsalpetrige Säure ist unzweifelhaft eine besondere Verbindung, aber der Verf. hält auch die bromreicheren Stoffe für bestimmte Verbindungen, obwohl sie in mancher Hinsicht das Verhalten einer Lösung von Stickoxyd in Brom darbieten. Indess die relative Beständigkeit der Bromuntersalpetersäure und Bromsalpetersäure veranlasst den Verf., diese für eigenthümliche Verbindungen zu erklären.

[redacted]

XXVII.
Ueber Cäspitin und andere durch Destillation des Torfes gebildete Basen.

Bei der Untersuchung der basischen Destillationsproducte des irischen Torfes haben A. H. Church und Edw. Owen dasselbe Verfahren wie Hofmann bei der Verarbeitung des Kohlentheeröls eingehalten. Die Darstellung des Rohmaterials geschah aus 100 Tonnen Torf in einem Gebläseofen nach Rus Ruce's Patent und das daraus gewonnene Oel betrug 400 Gallonen (*Chem. News* No. 39. Vol. II. p. 133. 146).

Die salzsaure Lösung der Basen, von denen das Ammoniak schon bei der Bereitung des Rohmaterials ausgeschieden und die dem Pyrrhol ähnlichen Stoffe durch langes Kochen entfernt waren, lieferte bei Destillation mit Kalk ein Destillat, welches wieder mit Salzsäure gesättigt und durch Kali zerlegt wurde. Unter den hierbei übergehenden basischen Oelen nahm eines besonders die Aufmerksamkeit in Anspruch, welches zwischen 95 und 100° überdestillirte. Die Verf. haben daraus eine neue Base abgeschieden, welche sie *Cäspitin* nennen.

Der Antheil zwischen 95 und 100° wird über Kalkstücken getrocknet und rectificirt, dabei gehen $\frac{9}{10}$ des Ganzen zwischen 95 und 97° über. Löst man davon einen Theil in Wasser und Salzsäure und setzt Platinchlorid hinzu, so erhält man schöne orangerothe Krystalle von der Zusammensetzung $C_{10}H_{14}NCl + PtCl_2 = C_{10}H_{13}NHCl + PtCl_2$. Damit stimmt die Analyse der freien Base $C_{10}H_{13}N$ überein, in 100 Th.:

		berechnet
C	68,81	68,96
H	15,01	14,95
N		16,09.

Das Cäspitin ist ein etwas dickflüssiges farbloses Oel, in allen Verhältnissen mit Wasser mischbar, leichter als Wasser, von kräftigem, nicht angenehmenG eruch, fast unlöslich in gesättigter Kalilösung. Siedepunkt 95° C.

Es fällt mehrere Metallsalzlösungen, z. B. Kupferoxydsalze grün, im Ueberschuss löslich, Quecksilberchlorid in perlglänzenden irisirenden Blättern, Goldsalze blassgelb krystallisch.

Obwohl das Cäspitin gleiche Zusammensetzung und gleichen Siedepunkt mit dem Amylamin hat, so ist es doch wesentlich davon verschieden. Digerirt man es nämlich mit Jodäthyl bei 120° C., so liefert es eine durchaus unkrystallisirbare Verbindung, welche bei Zusatz von Silberoxyd keine flüchtige Base bemerken lässt, vielmehr besteht die neue Verbindung aus Aethyl-Cäspitin-Ammoniumoxydhydrat, welches mit Salzsäure und Platinchlorid das Doppelsalz $C_{10}H_{13}, C_4H_5, NCl + PtCl_2$ giebt. Aehnliches zeigt sich bei Behandlung mit Jodamyl.

Darnach enthält das Cäspitin keinen vertretbaren Wasserstoff weiter und behandelt man es mit salpetriger Säure, so entsteht kein alkoholähnlicher Körper, wie es beim Anilin der Fall ist.

Aus dem Cäspitin entsteht leicht auf analoge Art wie aus Pyridin und Picolin eine neue platinhaltige Base, indem man nämlich das oben erwähnte Platindoppelsalz in wässriger Lösung längere Zeit kocht. Unter Entwickelung von Chlorwasserstoff färbt sich die Flüssigkeit heller, setzt beim Erkalten blassgelbe Blätter $\left.\begin{matrix}C_{10}H_{13}\\Pt\end{matrix}\right\}NCl_2$ ab und wird dann ganz farblos. Das neue Salz Plato-Cäspityl-Ammoniumchlorid lässt sich aus kochendem Wasser umkrystallisiren und verändert sich nicht durch fortgesetztes Sieden.

Die übrigen aus dem öligen Destillat des Torfes abgeschiedenen Basen von höheren Siedepunkten sind identisch mit Pyridin und dessen Homologen. Zwischen 110 und 120° wurde das Pyridin, aber in sehr geringer Menge erhalten. Der Siedepunkt soll 116,5° sein.

Zwischen 130 und 140° sammelte man gegen 70 Grm. Picolin, dessen Siedepunkt zu 135° angegeben wird, aber auch 100 Grm., die zwischen 140 und 145° übergingen, waren reines Picolin.

Das Destillat zwischen 145 und 150° betrug 60 Grm. und war ein Gemenge von Picolin und Lutidin, während

[redacted]

der Antheil zwischen 155 und 160° reines Lutidin (Siedepunkt 154°) war.

Aus Picolin wurde mittelst Aethylenchlorid eine durch die Schönheit mancher ihrer Verbindungen ausgezeichnete Ammoniumverbindung dargestellt: $(C_{12}H_7)_2(C_4H_4)N_2Cl_2$.

Das Product zwischen 165 und 175° war ein Gemenge von Lutidin und Collidin, während die Fractionen von 175—190° fast reines Collidin waren, obwohl dessen Siedepunkt zu 169° angenommen wird. Zwischen 180 und 186° sammelte man 200 Grm. Collidin auf.

Die völlige Abwesenheit des Anilins in diesen Destillaten ist auffallend und wurde durch besonders sorgfältige Untersuchung constatirt.

Die Antheile zwischen 190 und 215° lieferten keine gut krystallisirbaren Verbindungen und namentlich keine Platinverbindung. Aus einem Goldsalz lässt sich der Schluss ziehen, dass die Base Parvolin war.

Zwischen 215 und 230° hatte das Destillat keine anlockenden Eigenschaften zur genaueren Untersuchung.

Das bei 230—290° übergegangene dicke Oel gab wieder krystallinische Platinverbindungen, wahrscheinlich von Chinolin, Lepidin und Kryptidin.

XXVIII.

Ueber Anilin und Phenameïn.

In einem Bericht über die Arbeit von Edm. Wilm, betreffend den violetten und rothen Farbstoff aus Anilin, giebt Scheurer-Kestner einige Mittheilungen eigener Versuche über denselben Gegenstand, welche nachstehend folgen (*Bullet. de la Société industr. de Mulhouse* 27. *Juni* 1860).

Um das Anilin-Violett zu bereiten, wurde nach Wilm's Angabe Chlorwasserstoff-Anilin mit Chlorkalklösung vermischt. Man erreicht diesen Zweck übrigens auch durch zweifach-chromsaures Kali oder Braunstein. Es bilden

sich gleichzeitig ein harziger Körper und ein brauner Farbstoff, von denen letzterer grossentheils in der Mutterlauge gelöst bleibt. Derselbe färbt direct Seide und Wolle kastanienbraun und lässt sich leicht vom Violett trennen, da letzteres unlöslich in Alkalien, ersteres leicht löslich ist. Das Violett wird daher zuerst durch Alkalien vom braunen Farbstoff, hierauf durch Schwefelkohlenstoff, Aether oder Benzin von der harzigen Materie befreit, und schliesslich kann man es aus weingeistiger Lösung beim Verdampfen in grünlich metallisch glänzenden Platten erhalten.

Das Anilin-Violett, so gereinigt, löst sich vollständig in kochendem Wasser, Holzgeist, Weingeist, Aceton, Essig-, Wein-, Schwefel-, Salzsäure, auch in Anilin und Glycerin. Durch Wasser wird es aus den Lösungen gefällt und zwar vollständiger, wenn man demselben kohlensaure, salzsaure, schwefelsaure, essigsaure oder salpetersaure Salze der drei Alkalien, oder diese als ätzende oder endlich andere Metallsalze beimischt.

Die durch Chlor entfärbte weingeistige Lösung wird durch schweflige Säure wieder gefärbt, erhält aber einen Stich ins Rothe. Dasselbe ist der Fall, wenn die Lösung durch Zink und schweflige Säure entfärbt und durch Chlor wieder gefärbt ist.

Auf Platinblech erhitzt scheint das Anilinviolett flüchtig zu sein, inzwischen erhält man selbst beim Destilliren im luftleeren Raum nur kleine Tröpfchen Anilin, durch etwas mitgerissenen Farbstoff blau gefärbt, und unter gewöhnlichem Luftdruck dasselbe Resultat nebst viel kohligem Rückstand.

Mit verdünnter kochender Salpetersäure färbt sich das Violett gelb und giebt einen rothen pulverigen Bodensatz.

In concentrirter Essigsäure löst sich das Violett leicht und man erhält daraus nach einiger Zeit schöne grünglänzende Krystalle, die durch schwach ammoniakalisches Wasser ausgewaschen, ihre Form nicht verändern, in reinem Wasser sich lösen und dieselbe Zusammensetzung wie das amorphe Pulver besitzen.

Sowohl das letztere als die krystallisirte Substanz verlieren bei 100° nicht alles Wasser, aber bei 110°. Die

15*

[redacted]

Analyse bei dieser Temperatur getrockneten Materials ergab folgende Zahlen:

	Amorphes Pulver.			Krystallische Substanz.				Berechnet.
C	74,06	74,05		74,71	74,48			C 75,31
H	5,70	5,72		6,06	6,16			H 5,85
N	—	—	11,46	—	—	11,95	11,90	N 11,71
								O 7,12.

Daraus lässt sich die Formel $C_{30}H_{14}N_2O_2$ oder ein Multiplum davon ziehen und die bei 100° getrocknete Substanz liegt zwischen dieser Formel und der mit 1 At. Wasser mehr.

Obwohl die obige Formel allein keinen genauen Aufschluss geben kann über die Art, wie sich das Anilin bei der Entstehung des violetten Farbstoffs zersetzt, da man die Natur der anderen Zersetzungsproducte gar nicht kennt, so kann man immerhin eine Gleichung aufstellen, nach welcher sich das Violett aus dem Anilin ableiten lässt, nämlich $5.C_{12}H_7N + 8O = 2.C_{30}H_{14}N_2O_2 + NH_3 + 4\dot{H}$.

Dieses zugestanden, so würde sich der violette Farbstoff durch einen ähnlichen Zersetzungsprocess aus dem Anilin bilden, wie das Naphthameïn aus dem Naphthylamin. Bekanntlich wird durch Eisenoxydsalze das Naphthylamin in einen violetten Körper verwandelt, indem in der Lösung Eisenoxydulsalz und Ammoniak nachweisbar werden. Dieselbe Wirkung bringen Eisenoxydsalze auch im Anilin hervor, aber in der überstehenden Flüssigkeit lässt sich die Anwesenheit des Ammoniaks freilich nicht nachweisen. Da jedoch die gänzliche Unkenntniss über die Natur der anderen Zersetzungsproducte die Bildung des Ammoniaks nicht ausschliesst, so statuirt der Verf. bei der Entstehung des Anilinvioletts einen der Bildung des Naphthameïns analogen Process und schlägt desshalb auch einen analogen Namen, *Phenameïn*, für dasselbe vor.

Um das Quantum Sauerstoff, welches der Chlorkalk bei jener Umwandlung abgiebt, zu ermitteln, wurde eine auf arsenige Säure titrirte Chlorkalklösung so lange zu Anilin gesetzt, bis das vom Violett getrennte Filtrat nicht merklich mehr verändert wurde. Es zeigte sich, dass auf je 2 Aeq. Anilin 3 Aeq. Sauerstoff verbraucht waren.

XXIX.
Ueber den Anisalkohol und zwei daraus entstehende sauerstoffhaltige Basen.

Von
S. Cannizzaro.

(Compt. rend. t. L, p. 1100.)

Durch dieselbe Reaction, durch welche ich das Benzoëaldehyd in den entsprechenden Alkohol umgewandelt habe (dies. Journ. LXIV, 161), gelang es Bertagnini und mir (dies. Journ. LXVIII, 445), das Anisylhydrür in Anisalkohol überzuführen. Wir haben gezeigt, mit welcher Leichtigkeit sich der Anisalkohol durch Oxydation in das Aldehyd und die entsprechende Säure umwandelt. Auch haben wir seinen Monochlorwasserstoffäther dargestellt durch Reaction von Chlorwasserstoff auf den Alkohol. Wir haben a. a. O. erwähnt, dass der Anisalkohol das erste Beispiel einer neuen Classe von Alkoholen ist, welche in ihrem Molekül noch einmal so viel Sauerstoff enthalten, als die bis jetzt bekannten Alkohole, indem das Radical dieses neuen Typus von Alkoholen sauerstoffhaltig sei.

Nachdem ich die Arbeiten von Berthelot sowie die von Würtz über die polyatomischen Alkohole gelesen hatte, vermuthete ich, dass der Anisalkohol zur Classe der Glykole gehöre. Nach dieser Vermuthung müsste das Cinnamen (Styrol) sein Radical sein:

$$\underbrace{C_8H_8 + 2HO}_{\text{Cinnamen}} = \underbrace{C_8H_{10}O_2}_{\text{Anisalkohol}}$$

und ich suchte desshalb folgende Fragen durch den Versuch zu lösen.

1) Kann man das Cinnamen in Anisalkohol umbilden, wie das Aethylen in Glykol?

2) Verhält sich der Anisalkohol gegenüber den Säuren wie ein zweiatomischer Alkohol?

Mit diesen Versuchen bin ich zur Zeit noch beschäftigt; einstweilen möchte ich die Aufmerksamkeit der Chemiker

[redacted]

auf zwei sauerstoffhaltige Basen richten, welche aus dem Anisalkohol entstehen und deren Existenz dafür zu sprechen scheint, dass der Anisalkohol einatomisch ist. In diesen beiden Basen spielt der sauerstoffhaltige Rest C_8H_9O die Rolle eines einatomischen Radicals, wie man bei Vergleichung folgender Formeln sieht:

Anisalkohol	$C_8H_{10}O_2$	$= \left.\begin{matrix}C_8H_9O\\H\end{matrix}\right\}O.$
Anisochlorwasserstoffäther	C_8H_9OCl	$= \left.\begin{matrix}C_8H_9O\\Cl\end{matrix}\right\}.$
Primäres Anisammin	$C_8H_{11}ON$	$= \left.\begin{matrix}C_8H_9O\\H_2\end{matrix}\right\}N.$
Secundäres Anisammin	$C_{16}H_{19}O_2$	$= \left.\begin{matrix}(C_8H_9O)_2\\H\end{matrix}\right\}N.$

Zur Darstellung dieser Basen lässt man einen Strom von Chlorwasserstoff durch reinen Anisalkohol gehen und vermeidet zu starke Erwärmung während der Reaction. Man erhält zwei Schichten, die untere ist eine wässrige Lösung von Chlorwasserstoff, die obere ist Anisomonochlorwasserstoffäther C_8H_9OCl.

Man mischt diesen Aether mit einer concentrirten alkoholischen Lösung von Ammoniak und überlässt das Gemisch in einer verschlossenen Flasche während 24 Stunden sich selbst. Es entsteht ein weisser Niederschlag, der auf einem Filter gesammelt wird; derselbe besteht aus Salmiak und aus einer weissen amorphen Substanz, unlöslich im Wasser, sehr wenig löslich in kochendem und noch weniger in kaltem Alkohol. Ich werde darauf zurückkommen.

Beim Verdampfen des alkoholischen Filtrats bleibt ein krystallinischer, mit einer öligen Masse durchdrungener Rückstand, aus welchem durch Waschen mit Aether die ölige Substanz entfernt wird, er besteht dann aus einem Gemenge der Hydrochlorate beider Basen. Löst man ihn in kochendem Wasser, so krystallisirt beim Erkalten das Hydrochlorat des secundären Anisammin in perlglänzenden Blättern. Die Mutterlauge wird so lange abgedampft, bis sie beim Erkalten keinen Niederschlag dieser Krystalle giebt, dann filtrirt und zur Trockne eingedampft, der Rück-

stand ist das Hydrochlorat des primären Anisammins, dasselbe bildet mehrmals aus kochendem Alkohol krystallisirt im reinen Zustande weisse Nadeln.

Um die zwei Basen aus ihren Chlorwasserstoffverbindungen abzuscheiden, löst man letztere in so wenig kaltem Wasser als möglich, fügt Ammoniak oder ein anderes Alkali zu, schüttelt mit Aether und verdunstet die ätherische Lösung, wobei die eine oder andere Base zurückbleibt.

Das primäre Anisammin ist immer krystallisirt in kleinen Nadeln, das secundäre dagegen bildet anfangs eine ölige, schwere Flüssigkeit, die nach einigen Tagen in der Ruhe in weissen Blättern krystallisirt. Beide reagiren stark alkalisch, sind löslich in Alkohol und Aether, Wasser löst vom primären Anisammin mehr als vom secundären. Das primäre Anisammin schmilzt über 100°, färbt sich aber gleichzeitig und scheint eine beginnende Zersetzung zu erleiden. Das secundäre schmilzt zwischen 32 und 33° und wird bei derselben Temperatur fest, bleibt aber einige Stunden flüssig, wenn es einige Grad höher erhitzt worden war.

Mischt man die kochenden alkoholischen Lösungen von Platinchlorid und der Chlorwasserstoffverbindung des primären Anisammins zusammen, so krystallisirt das Chloroplatinat beim Erkalten in kleinen goldglänzenden Blättern heraus. Es ist ein wenig löslich in Wasser und warmem Alkohol, viel löslicher bei Gegenwart einer sauren Platinchloridlösung. Die mit Aether gewaschene, dann in der Leere getrocknete Platinverbindung ergab die Formel $C_8H_{11}NO, HCl, PtCl_2$.

Das Chloroplatinat des secundären Anisammins fällt beim Zusammenmischen einer wässrigen kochenden Lösung des Chlorhydrats mit einer warmen und concentrirten Platinchloridlösung in Form einer öligen, schweren, bräunlich gefärbten Flüssigkeit, die sich nach und nach in eine Masse kleiner gelber Nadeln verwandelt. Man beschleunigt diese Krystallisation, wenn man den öligen Niederschlag mit seiner Mutterlauge, die etwas überschüssiges Platinchlorid enthält, schwach erwärmt. Das Platindoppelsalz hat die Formel: $C_{16}H_{19}NO_2, HCl, PtCl_2, H_2O$.

Es verliert sein Krystallwasser nicht in der Leere, wohl aber bei 100°.

Unter den bis jetzt beschriebenen künstlichen Basen scheinen sich die beiden Anisammine am meisten den natürlichen Alkaloiden zu nähern.

XXX.
Ueber den Anisalkokol und eine neue mit der Anissäure homologe Säure.

Von

S. Cannizzaro.

(Compt. rend. t. LI, p. 606.)

Bei meinen Untersuchungen über den Anisalkohol erhielt ich eine mit der Anissäure homologe und unmittelbar über derselben stehende Säure, und zwar durch dieselbe Aufeinanderfolge von Reactionen, mittelst deren man von irgend einem einatomischen Alkohol ausgehend, die Säure erhält, welche dem höheren homologen Alkohol correspondirt.

Die eine der zwei folgenden Reihen von Formeln drückt die Umbildungen aus, durch welche aus dem Benzoëalkohol die Toluylsäure entsteht, die andere Reihe zeigt dagegen die ganz ähnlichen Umwandlungen, welche ich beim Anisalkohol beobachtet habe.

Benzoëalkohol	C_7H_7, HO	=	C_7H_8O.
Benzochlorwasserstoffäther	C_7H_7, Cl	=	C_7H_7Cl.
Benzocyanwasserstoffäther	C_7H_7, CN	=	C_8H_7N.
Toluylsäure	$C_7H_7, COHO$	=	$C_8H_8O_2$.
Anisalkohol	C_8H_9O, HO	=	$C_8H_{10}O_2$.
Anisochlorwasserstoffäther	C_8H_9O, Cl	=	C_8H_9Cl.
Anisocyanwasserstoffäther	C_8H_9O, CN	=	C_9H_9ON.
Homo-Anissäure	$C_8H_9O, COHO$	=	$C_9H_{10}O_3$.

Bei Vergleichung der Formeln dieser zwei Reihen sieht man, dass der sauerstoffhaltige Rückstand C_8H_9O ganz die Rolle eines einatomischen Alkohols spielt.

Man kann behaupten, dass dasselbe Radical C_8H_9O als Hydrür in den mit dem Anisol (Aethylphenat) homologen Körpern vorhanden ist. In der That folgt aus den Versuchen von Cahours:

1) Dass das Anisol von der Anissäure derivirt wie das Aceten (Methylhydrür) von der Essigsäure.

2) Dass das Anisol nicht nur hinsichtlich seines Ursprunges, sondern auch in seinen Reactionen sich wie die Acetene verhält; z. B. wie das Toluen (Benzäthylhydrür) und seine Homologen. Denn wie das Mononitrotoluen sich in das primäre Alkaloid des Benzoëalkohols umwandelt, ebenso kann das Mononitroanisol in ein Alkaloid umgewandelt werden, welches das primäre Alkaloid des unter dem Anisalkohol stehenden Homologen ist.

3) Die dem Anisol (Aethylphenat) homologe Verbindung giebt ähnliche Reactionen. Das von Cahours durch Reduction des Binitroäthylphenats erhaltene Alkaloid muss als das primäre Mononitro-Anisammin angesehen werden.

Um diese Auseinandersetzungen zu vervollständigen, muss bewiesen werden, dass das einfach chlorirte Aethylphenat identisch ist mit dem Chlorür des Radicals C_8H_9O, d. h. mit dem Monochlorwasserstoffäther des Anisalkohols, und dass das einfach chlorirte Anisol identisch ist mit dem Monochlorwasserstoffäther des niederern Homologen vom Anisalkohol.

Ich bin mit Versuchen in dieser Richtung beschäftigt und hoffe zeigen zu können, dass man, von den Homologen des Phenols ausgehend, auf der einen Seite die der Anissäure homologen Säuren, auf der anderen die correspondirenden Alkohole erhalten kann, ganz so wie ich vom Toluen ausgehend einerseits Toluylsäure, andererseits Benzoëalkohol erhalten habe.

Werden die Vermuthungen, die mich bei meinen Versuchen leiten, bestätigt, so reducirt sich das ganze Problem

[redacted]

über die Constitution der mit der Anissäure homologen Säuren und der correspondirenden Alkohole auf die Untersuchung des Phenols, das den Ausgangspunkt dieser Alkoholreihen bildet. Ich betrachte das Phenol jedoch nicht als einen Alkohol und glaube, wenn ein niedrigeres Homolog vom Benzalkohol existirt, dass dieses isomer, aber nicht identisch mit dem Phenol sein würde. Es scheint diess der von Kolbe ausgesprochenen Ansicht günstig zu sein, dass der Anisalkohol nicht analog den Glykolen Würtz's sei, jedoch betrachte ich die Frage noch nicht als entschieden.

Ich gebe hier nur eine kurze Beschreibung der neuen Säure.

Man erhitzt eine alkoholische Lösung von Anisochlorwasserstoffäther C_8H_9OCl und Cyankalium auf 100°, bis kein Chlorkalium sich mehr ausscheidet; filtrirt die Flüssigkeit, entfernt durch Destillation den grössten Theil des Alkohols, fügt Wasser zu und schüttelt mit Aether, in welchem sich aller Anisocyanwasserstoffäther löst. Verdampft man die decantirte ätherische Lösung, so bleibt ein braunes Oel, d. i. unreiner Anisocyanwasserstoffäther, den ich nicht weiter reinigte, sondern sogleich anhaltend mit concentrirter Kalilösung kochte, wobei der obenauf schwimmende Aether unter Ammoniakentwickelung allmählich verschwindet.

Sättigt man alsdann die kalische Lösung mit Chlorwasserstoffsäure, so scheidet sich die neue Säure im öligen Zustande aus; man schüttelt die Lösung mit Aether, verdampft diesen und erhält die Säure nun in Form eines gelblichen Oeles, das nach einiger Zeit krystallisirt. Um sie farblos zu erhalten, löst man sie in der Kälte in kohlensaurem Natron, filtrirt, fällt die Säure und krystallisirt sie aus Wasser um.

Die Homo-Anissäure krystallisirt in perlmutterglänzenden Blättern, schmilzt bei 85—86°, destillirt in höherer Temperatur ohne Zersetzung über und ist sehr löslich in Alkohol, Aether, auch in kochendem Wasser, wenig in kaltem Wasser.

Ihr Natronsalz ist sehr löslich in Wasser, das durch Fällen mit salpetersaurem Silber daraus entstehende Silbersalz löst sich sehr wenig in kaltem, etwas mehr in kochendem Wasser; die Analyse führte zur Formel: $\text{Є}_9H_9Ag\text{Θ}_2$.

XXXI.
Ueber den Cuminalkohol und drei davon derivirende Alkaloide.

Von

A. Rossi.

(Compt. rend. t. LI, p. 570.)

Ich habe aus dem Cuminalkohol die drei folgenden Alkaloide erhalten:

Primäres Cuminammin $\left.\begin{matrix}\text{Є}_{10}H_{12}\\H_2\end{matrix}\right\} N = \text{Є}_{10}H_{15}N.$

Secundäres - $\left.\begin{pmatrix}\text{Є}_{10}H_{13}\\H\end{pmatrix}_2\right\} N = \text{Є}_{20}H_{27}N.$

Tertiäres - $(\text{Є}_{10}H_{13})_3\ N = \text{Є}_{30}H_{39}N.$

Sie entstehen durch Einwirkung des Cuminochlorwasserstoffäthers auf Ammoniak. Den Cuminochlorwasserstoffäther erhält man durch Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure auf Cuminalkohol ganz so wie den Benzo- und den Anisochlorwasserstoffäther.

Man mischt den Cuminochlorwasserstoffäther mit einer concentrirten Lösung von Ammoniak in Alkohol und erhitzt im Wasserbade in verschlossener Röhre. Die Reaction beginnt in der Kälte und ist nach einigen Stunden beim Erwärmen vollendet. Aus der erkalteten Flüssigkeit scheiden sich Salmiak sowie einige ölige Tropfen aus, diese sind der Theil des tertiären Alkaloides im freien Zustande, welcher in kaltem Alkohol nicht gelöst bleibt. Man filtrirt und verdampft das alkoholische Filtrat, wobei ein krystallinischer Rückstand bleibt, der ein Gemenge von

Chlorwasserstoffverbindungen des primären und des secundären Alkaloides ist, gemischt mit einer öligen Substanz, d. i. die andere Portion des freien tertiären Alkaloides, welche in Alkohol gelöst bleibt. Durch Waschen des Salmiaks und des krystallinischen Rückstandes mit Aether kann das tertiäre Alkaloid entfernt werden und bleibt beim Verdampfen die filtrirte ätherische Flüssigkeit als ölige Masse zurück, die beim Erschüttern krystallisirt. Das tertiäre Alkaloid wird alsdann durch Pressen zwischen Papier und Umkrystallisiren aus Alkohol in reinem Zustande erhalten.

Behandelt man den oben erwähnten krystallinischen Rückstand mit kochendem Wasser, so krystallisirt beim Erkalten die Chlorwasserstoffverbindung des secundären Cuminammins in weissen Nadeln; aus der filtrirten Lösung erhält man durch Verdampfen zur Trockne die gleiche Verbindung des primären Cuminammins in perlmutterglänzenden rhombischen Blättern.

Zur Darstellung der reinen Alkaloide löst man diese Chlorwasserstoffverbindungen in möglichst wenig Wasser, fügt Ammoniak zu und schüttelt mit Aether; beim Verdampfen der ätherischen Lösung in gewöhnlicher Temperatur bleibt alsdann das eine oder das andere der Alkaloide zurück.

Das primäre Cuminammin $C_{10}H_{15}N$ ist eine farblose ölige Flüssigkeit, die in einem Gemisch von Kochsalz und Eis dichter, aber nicht fest wird, bei 280° zu sieden beginnt und sich dabei theilweise zersetzt; bei gewöhnlicher Temperatur scheint sie flüchtig zu sein, denn es bilden sich bei Annäherung von Salzsäure weisse Nebel. Das Alkaloid reagirt entschieden alkalisch, ist fast unlöslich in Wasser, löslich in kochendem Alkohol und in Aether; es absorbirt Kohlensäure und bildet damit eine feste Masse; seine Chlorwasserstoffverbindung krystallisirt in perlglänzenden rhombischen Blättchen und ist sehr löslich in Wasser und Alkohol.

Das Chloroplatinat krystallisirt in klaren orangegelben Blättchen aus dem Gemisch der kochenden wässrigen Lösungen von Platinchlorid und Chlorwasserstoff-Cuminammin;

es ist in kaltem Wasser wenig, ziemlich löslich aber in kochendem Wasser und in Alkohol.

Das primäre Cuminammin ist isomer mit dem Diäthylanilin Hofmann's; die Eigenschaften beider Alkaloide und ihrer Salze sind aber ebenso verschieden wie ihre Constitution.

Das secundäre Cuminammin, $C_{20}H_{27}N$, ist eine ölige Flüssigkeit, farblos, schwerer als das primäre Alkaloid, und wird in einer Kältemischung klebrig, aber gleichfalls nicht fest.

Ueber 300° beginnt es zu sieden, indem es sich zersetzt; es ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether.

Die Chlorwasserstoffverbindung dieses Alkaloides krystallisirt in glänzenden Nadeln, ist sehr wenig löslich in kaltem, ein wenig mehr in kochendem Wasser und sehr löslich in Alkohol.

Das Chloroplatinat scheidet sich beim Vermischen der siedenden Lösungen als braune ölige Masse aus, die beim Erkalten harzartiges Ansehen erhält; es ist löslich in Alkohol und kann beim freiwilligen Verdunsten der alkalischen Lösung in sehr kleinen rosenrothen Nadeln erhalten werden.

Das tertiäre Cuminammin, $C_{30}H_{39}N$, krystallisirt in weissen glänzenden, rhombischen, fast rectangulären Blättern; schmilzt zwischen 81 und 82° zu einem farblosen Oel und bleibt, einmal geschmolzen, bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, krystallisirt aber beim Erschüttern. Das Alkaloid kann nicht ohne Zersetzung zum Sieden gebracht werden, es ist sehr löslich in Aether und in kochendem Alkohol, wenig löslich in kaltem Alkohol, unlöslich in Wasser und reagirt nicht merklich alkalisch.

Die Chlorwasserstoffverbindung krystallisirt in weissen kreuzförmig gruppirten Nadeln und ist fast unlöslich in Wasser, sehr löslich in Alkohol.

Das Chloroplatinat krystallisirt schwierig, es bleibt beim Verdampfen der alkoholischen Lösung als klebriger Rückstand, der beim Trocknen fest wird.

[redacted]

Diese drei Alkaloide zeigen die grosse Aehnlichkeit, welche zwischen den homologen Alkoholen des Aethylalkohols und der aromatischen Alkohole existirt, zu welchen der Cuminalkohol gehört.

Das tertiäre Cuminammin ist ähnlich dem tertiären Benzammin Cannizzaro's hinsichtlich der Art seiner Bildung und seiner Eigenschaften.

Diese Untersuchungen sind im Laboratorium der allgemeinen Chemie zu Genua gemacht worden.

XXXII.
Ueber eine höhere mit der Cuminsäure homologe Säure.

Von

A. Rossi.

(Compt. rend. t. LII, p. 403.)

Als ich den Cuminalkohol auf gleiche Weise behandelte wie Cannizzaro den Anisalkohol, entstand eine neue Säure, welche die Formel eines höheren Homologs der Cuminsäure hat.

Die folgenden Formeln geben die successiven Umbildungen des Cuminalkohols an:

Cuminalkohol	$C_{10}H_{13}, HO$	$= C_{10}H_{14}O$.
Cuminochlorwasserstoffäther	$C_{10}H_{13}, Cl$	$= C_{10}H_{13}Cl$.
Cuminocyanwasserstoffäther	$C_{10}H_{13}, CN$	$= C_{11}H_{13}N$.
Homocuminsäure	$C_{10}H_{13}, CO, HO$	$= C_{11}H_{14}O_2$.

Ich erhitzte den Cuminochlorwasserstoffäther, der auf oben beschriebene Weise dargestellt war, auf 100° mit überschüssigem Cyankalium und mit Alkohol in verschlossener Röhre während 24 Stunden, filtrirte die alkoholische Lösung und überzeugte mich, dass bei fortgesetztem Erhitzen sich kein Chlorkalium mehr bildete. Darauf wurde

der grösste Theil des Alkohols durch Destillation entfernt, dann Wasser zugefügt und die Flüssigkeit mit Aether geschüttelt, welcher den Cuminocyanwasserstoffäther löst; letzterer bleibt in Form eines braunen Oeles beim Verdampfen der decantirten ätherischen Flüssigkeit zurück.

Der Cuminocyanwasserstoffäther wurde nicht weiter gereinigt, sondern sogleich mit concentrirter Aetzkalilösung anhaltend gekocht, wobei er anfangs obenauf schwimmend nach und nach unter Entwickelung von Ammoniak zersetzt wird und endlich verschwindet.

Aus der kalischen Lösung wurde durch Salzsäure die Homocuminsäure gefällt und durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt. Sie krystallisirt in kleinen Nadeln, schmilzt bei 52° zu einem farblosen Oel, das beim Erkalten krystallisch erstarrt. Die Säure destillirt ohne Zersetzung, ist sehr löslich in Alkohol und in Aether, ziemlich löslich in kochendem, sehr wenig in kaltem Wasser. Aus der warmen wässrigen Lösung scheidet sie sich beim Erkalten in öligen Tropfen aus, die nach einiger Zeit sich in Krystalle umwandeln; sie röthet Lakmus und zersetzt die Carbonate.

Das homocuminsaure Kali zerfliesst und ist löslich in Alkohol, ich konnte es nicht in Krystallen erhalten. Aus dem Kalisalze erhält man die anderen Salze leicht durch doppelte Zersetzung.

Das Barytsalz, ziemlich löslich in Wasser, krystallisirt in Nadeln; das Kalksalz ist löslich und krystallisirt in zu Gruppen vereinigten Nadeln; das Magnesiasalz krystallisirt in perlmutterglänzenden Schuppen; das Bleisalz scheidet sich aus der kochenden wässrigen Lösung in kleinen krystallinischen Flocken ab; das Quecksilberoxydsalz in sehr feinen Nadeln.

Das Kupfersalz ist ganz unlöslich in Wasser, aber wie andere Kupfersalze löslich in Ammoniak. Das Silbersalz ist sehr wenig löslich in kaltem Wasser, etwas mehr in kochendem; es krystallisirt aus der wässrigen Lösung in weissen, sehr feinen Nadeln. Ich habe die freie Säure und das Silbersalz analysirt und Zahlen erhalten, die vollständig mit der Formel $C_{11}H_{13}HO_2$ übereinstimmen.

[redacted]

Freie Säure.

Kohlenstoff	74,16	C_{11}	=	74,14
Wasserstoff	7,86	H_{14}	=	7,94
Sauerstoff	17,98	O_2	=	17,92
	100,00			100,00

Silbersalz.

Kohlenstoff	46,11	C_{11}	=	46,32
Wasserstoff	4,57	H_{13}	=	4,56
Silber	37,87	Ag	=	37,89
Sauerstoff	11,45	O_2	=	11,23
	100,00			100,00.

In Bezug auf die Frage, ob die beschriebene neue Säure das wahre Homologon der Cuminsäure sei, hege ich einige Zweifel; es wäre möglich, dass sie nur isomer mit diesem Homologon sei, worauf namentlich ihr nicht sehr hoher Schmelzpunkt und die Analogie hindeuten, welche immer zwischen den Derivaten des Benzoë- und denen des Cuminalkohols stattfindet. In der That erhielt Cannizzaro aus dem Benzoëcyanwasserstoffäther nicht die wahre Toluylsäure, sondern eine damit isomere, leichter schmelzbare Säure, welche wahrscheinlich identisch mit der Alphatoluylsäure ist, die Strecker*) durch Zersetzung der Vulpinsäure gewann.

Ich glaube diese Zweifel nur dadurch beseitigen zu können, dass ich die ganze Reihe des Alkohols darstelle, der unter dem Cuminalkohol steht. Hiermit bin ich gegenwärtig beschäftigt.

XXXIII.
Umbildung des Aethylenmonobromürs in Acetylen.

Von

V. Sawitsch.

(Compt. rend. t. LII, p. 157.)

Das Bromür C_2H_3Br,Br_2**) giebt bei Zersetzung durch eine alkoholische Lösung von Kali Aethylenbibromür, das

---

*) Dies. Journ. LXXIX, 468.

**) Man erhält dasselbe, indem man das Product der Einwirkung von Kali auf Bromäthylen direct in Brom einträgt.

er von einer kleinen Menge anderer Substanzen be-
et ist. So entsteht, wenn die Dämpfe, welche sich
end der Reaction entwickeln, in ammoniakalische
feroxydullösung geleitet werden, immer ein dunkel-
er flockiger Niederschlag, der folgende Eigenschaften
er detonirt im trockenen Zustande mit Heftigkeit
h einen leichten Schlag oder durch Wärme; beim Ein-
en in Bromdampf zersetzt er sich ebenfalls unter Ex-
on und Feuererscheinung; in Berührung mit concen-
er Salzsäure oder Schwefelsäure entwickelt sich augen-
lich ein Gas, das bei Anwendung verdünnter Säuren
in der Wärme entweicht.

Die Eigenschaften dieses explosiven Körpers zeigen
vollständig identisch mit denen der rothen Verbin-
, welche das Acetylen mit ammoniakalischer Kupfer-
ullösung giebt; es musste desshalb die Gegenwart
Derivates von diesem Gase in dem Bromür C_2H_3Br, Br_2
usgesetzt und mithin das Acetylen selbst unter den
ucten der Zersetzung des Bromäthylens durch alko-
che Kalilösung aufgesucht werden. Es könnte in der
ein Theil des Aethylenmonobromürs, welches bei die-
Reaction entsteht, durch einen Ueberschuss von Kali
q. Bromwasserstoffsäure verlieren und sich in Acetylen
andeln: $C_2H_3Br - HBr = C_2H_2$.

Ein unter diesen Verhältnissen angestellter Versuch
einer ammoniakalischen Kupferoxydullösung gab eine
sse Menge des explosiven Körpers, als ich die Wir-
der Alkoholate auf Aethylenmonobromür untersuchte.
Versuch wurden ungefähr 45 Grm. dieses Körpers
nem grossen verschlossenen Kolben aus grünem Glase
Natriumamylat im Wasserbad erhitzt. Nach Verlauf
Stunde bildete sich ein reichlicher Niederschlag von
natrium und der Inhalt des Kolbens war ganz flüssig
rden in Folge der Regeneration von Amylalkohol.
dem Erkalten des Kolbens mittelst Eis und Koch-
wurde derselbe geöffnet und es konnten über Wasser
als 4 Liter eines Gasgemisches gesammelt werden,
nit einer ammoniakalischen Lösung von Kupferchlorür
ndelt einen sehr reichlichen rothen Niederschlag gab.

Dieser wurde nach dem Auswaschen in der Wärme mit verdünnter Salzsäure zersetzt und lieferte etwas weniger als 1 Liter eines farblosen Gases, das einen eigenthümlichen Geruch besass und mit sehr leuchtender Flamme brannte.

2,9 C.C. dieses Gases mit grossem Ueberschuss an Sauerstoff im Eudiometer verbrannt, absorbirten 7,4 C.C. Sauerstoff und lieferten 5,9 C.C. Kohlensäure; 1 C.C. des analysirten Gases erfordert also 2,55 C.C. Sauerstoff und giebt 2 C.C. Kohlensäure. 1 Vol. Acetylen absorbirt genau $2\frac{1}{2}$ Vol. Sauerstoff und giebt 2 Vol. Kohlensäure.

Hiernach unterliegt es keinem Zweifel, dass dieses Gas identisch mit dem Acetylen ist; es ist hierbei nach folgender Gleichung entstanden:

$$C_2H_3Br + \left.\begin{matrix}C_5H_{11}\\ Na\end{matrix}\right\} O = \left.\begin{matrix}C_5H_{11}\\ H\end{matrix}\right\} O + NaBr + C_2H_2.$$

Ich lege auf diese neue Art der Darstellung des Acetylens ein besonderes Gewicht, weil sie wahrscheinlich es möglich macht, andere Kohlenwasserstoffe von der Formel C_nH_{2n} in solche der Reihe C_nH_{2n-2} umzuwandeln, von denen das Acetylen C_2H_2 das erste bekannte Glied ist. Der Versuch soll diess beweisen; gegenwärtig bin ich damit beschäftigt, die Wirkung der Alkoholate und der alkoholischen Kalilösung auf das Propylenmonobromür zu untersuchen, in der Hoffnung, einen Körper von der Formel C_3H_4 zu erhalten.

XXXIV.

Umwandlung des Propylenbromürs in einen neuen Kohlenwasserstoff von der Formel C_3H_4.

Von

V. Sawitsch.

(Compt. rend. t. LII, p. 399.)

Die am Schlusse vorstehender Abhandlung ausgesprochene Vermuthung hinsichtlich der Bildung der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-2} ist durch den Versuch bestätigt worden, wenigstens in Bezug auf das zweite Glied dieser Reihe. Wenn man das Propylenmonobromür der Einwirkung von Natriumalkoholat unterwirft, so entsteht aus demselben unter Austreten von 1 Aeq. Bromwasserstoffsäure ein Kohlenwasserstoff C_3H_4, welchen ich *Allylen* nennen werde.

Das Verfahren ist dasselbe wie das im Vorstehenden bei der Darstellung des Acetylens beschriebene, es ist nur statt des essigsauren Natrons Natriumäthylat anzuwenden. Wenn man nach vorsichtigem Erkalten den Ballon öffnet, in welchem der Versuch gemacht wurde, so entwickelt sich eine beträchtliche Menge eines Gasgemisches*), das man mehrmals durch ammoniakalische Kupferoxydullösung gehen lässt. Hierdurch bildet sich in dieser ein voluminöser, flockiger, zeisig-gelber Niederschlag, der folgende Eigenschaften besitzt. Beim Erhitzen brennt er rasch unter Bildung einer röthlichen Flamme ab, wird er in Brom eingetragen, so zersetzt er sich unter Brausen und Entstehung einer rothen Flamme, mit concentrirten Säuren giebt er schon in der Kälte augenblicklich ein Gas, mit

*) 25 Grm. Propylenmonobromür gaben ungefähr 3 Liter Gas. Um sämmtliches Gas zu entfernen, muss man den Ballon allmählich bis zum Sieden des Alkohols erhitzen, in welchem das Gas löslich ist.

verdünnten Säuren erst beim Erwärmen, besonders mit Salzsäure.

Diese letztere Reaction wurde zur Darstellung des Allylens im reinen Zustande benutzt. Dieses Gas ist farblos, riecht stark und unangenehm, jedoch in geringerem Grade als Acetylen; es brennt mit heller und sehr russender Flamme und fällt die Lösungen von salpetersaurem Quecksilberoxydul und Silberoxyd, erstere dunkelgrau, die zweite weiss. Diese beiden Verbindungen, welche wahrscheinlich eine ähnliche Constitution wie die Kupferverbindung haben, sind eben so unbeständig wie diese; sie zersetzen sich beim Erhitzen, die erstere ohne Detonation, die zweite mit Explosion und Bildung einer röthlichen Flamme.

Die eudiometrische Analyse des Gases gab folgende Zahlen:

Temperatur	13°
Barometer	0,763 M.
Volumen des Gases	2,69 C.C.
„ des zugefügten Sauerstoffes	21,92 „
Totalvolumen	24,61 „
Nach dem Verpuffen	19,10 „
Nach der Anwendung von Kali	11,02 „

	Versuch.	Berechnet.
Sind verschwunden	5,51 CC.	5,38 CC.
Entstandene Kohlensäure	8,08 „	8,07 „
Verbrauchter Sauerstoff	10,90 „	10,76 „

oder auf 1 Vol. Gas berechnet:

	Versuch.	Berechnet.
Verschwunden	2,04 CC.	2,00 C.C.
Kohlensäure	3,00 „	3,00 „
Verbrauchter Sauerstoff	4,05 „	4,00 „

Ich hatte zu wenig Gas, um seine Dichte bestimmen und so die Formel $C_3H_4 = 2$ Vol. controliren zu können, doch scheint mir dieselbe unzweifelhaft zufolge der Entstehung des Körpers, seiner Zusammensetzung und des Parallelismus in den Eigenschaften mit dem Acetylen, über dessen Formel kein Zweifel existirt. Die auffallende Eigen-

:, die ammoniakalischen Lösungen des Kupfers zu , wodurch ich das Allylen isoliren konnte, scheint kteristisch zu sein für die Kohlenwasserstoffe dieser , wenigstens für die ersten zwei Glieder derselben, vird vielleicht zur Entdeckung höherer Glieder führen. n einer nächsten Mittheilung werde ich die physihen und chemischen Eigenschaften des Allylens und · Derivate näher besprechen, für jetzt beschränke ich darauf, die Existenz des Allylenbromürs anzugeben; lbe ist eine farblose, klare Flüssigkeit, deren Geruch :n des Allyltribromürs erinnert, und entsteht durch ıdlung von Allylen mit Brom.

Im das Gas rein zu erhalten, habe ich Propylenmonoir angewendet, das aus Propylengas gemacht war, s bei Reduction des Allyljodürs mit Quecksilber und iure entsteht; es ist diess nach meiner Ansicht der ;e Weg, auf welchem man vollständig reines Propyomür erhält.

)iese Untersuchungen sind im Laboratorium von tz gemacht worden.

XXXV.

ılyglycerinalkohole und Polyglycerinanhydride.

Von

Lourenço.

(Compt. rend. t. LII, p. 359.)

Ian weiss, dass durch Einwirkung des Bromwasserlykols auf Glykol im Ueberschuss die Polyäthylenole entstehen, die Analyse liess vermuthen, dass bei irkung von Chlorwasserstoffglycerinen auf überschüsGlycerin die Polyglycerinalkohole entstehen müssen. Versuch bestätigte diese Vermuthung.

[redacted]

Man sättigt Glycerin, das mit ¼ seines Gewichts Wasser verdünnt und auf 100° erwärmt ist, mit Chlorwasserstoffgas, fügt dann eine gleiche Menge Glycerin zu und erhitzt das Ganze in einem Oelbade auf 130° während 12—15 Stunden in einem Ballon, der mit einem Liebig'schen Kühler so verbunden ist, dass die Destillationsproducte wieder zurückfliessen können. Nach dieser Zeit unterwirft man das Product einer Destillation. Die bis 150° übergehende Flüssigkeit ist Wasser, das Chlorwasserstoffsäure in Auflösung und einige mit übergerissene unlösliche Chlorüre enthält. Zwischen 150 und 275° unter gewöhnlichem Druck gehen Dichlorwasserstoffglycerin und condensirte Chlorwasserstoffglycerine über.

Die rückständige braune, sehr dicke Flüssigkeit, welche in der Kälte kaum fliesst, aber sehr flüssig in der Wärme ist, unterwirft man einer fractionirten Destillation in der Leere, indem man dabei den Druck auf 10 Mm. hält. Man erhält so eine zwischen 220 und 230°, sowie eine bei 275—285° unter diesem Druck siedende Flüssigkeit.

Die zwischen 220 und 230° siedende Flüssigkeit ist sehr dick, kaum flüssig, unlöslich in Aether, wenig löslich in kaltem, löslich in warmem Wasser. Alkohol löst sie in allen Mengen. Die Analyse derselben führt zur Formel:

$$C_6H_{14}O_5 = \left.\begin{matrix}2(C_3H_5)\\ H_4\end{matrix}\right\}O_5.$$

Die Reaction, nach welcher die Verbindung entsteht, ist folgende:

$$\left.\begin{matrix}C_3H_5\\ H_3\end{matrix}\right\}O_3 + \left.\begin{matrix}C_3H_5\\ H_2\end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix}2(C_3H_5)\\ H_4\end{matrix}\right\}O_5 + HCl.$$
$$\qquad\qquad Cl$$

Diese Verbindung, entstanden durch Condensation von 2 Mol. Glycerin unter Austreten von 1 Aeq. Wasser, ist analog hinsichtlich ihrer chemischen Constitution mit der Pyrophosphorsäure Graham's, der Phosphoglycerinsäure Pelouze's und der von mir entdeckten, aber noch nicht beschriebenen Citroglycerinsäure, wie folgende Formeln zeigen.

$$\left.\begin{matrix} C_3H_5 \\ CH_5 \\ H_4 \end{matrix}\right\} O_5 \qquad \underbrace{\left.\begin{matrix} PO \\ PO \\ H_4 \end{matrix}\right\} O_5}_{\text{Pyrophosphorsäure.}} \qquad \underbrace{\left.\begin{matrix} PO \\ C_3H_5 \\ H_4 \end{matrix}\right\} O_5}_{\text{Phosphoglycerinsäure.}} \qquad \underbrace{\left.\begin{matrix} C_3H_5 \\ C_6H_5O_4 \\ H_4 \end{matrix}\right\} O_5}_{\text{Citroglycerinsäure.}}$$

Ich werde diese Verbindung *Diglycerinalkohol* oder *Pyroglycerin* nennen.

Die unter 10 Mm. Druck bei 275—285° siedende Flüssigkeit ist ähnlich der vorigen in ihren Eigenschaften, ausser in ihrer Consistenz oder Klebrigkeit, welche grösser ist. Ihre Analyse ergiebt die Formel:

$$C_9H_{20}O_7 = \left.\begin{matrix} C_3H_5 \\ C_3H_5 \\ C_3H_5 \\ H_5 \end{matrix}\right\} O_7.$$

Dieses Product, durch Condensation von 3 Mol. Glycerin unter Austreten von 2 Mol. Wasser entstanden, ist analog dem Triäthylenalkohol, in der Reihe der verdichteten Alkohole. Es scheint durch wiederholte Destillation 1 Aeq. Wasser zu verlieren und sich in sein erstes Anhydrid $\left.\begin{matrix} 3(C_3H_5) \\ H_3 \end{matrix}\right\} O_6$ umzuwandeln.

Sind diese Verbindungen übergegangen, so steigt das Thermometer fortwährend, es gehen immer dichtere Producte über, wie bei den Polyäthylenalkoholen, und die Destillation geht bis zu 320° in der Leere ohne scheinbare Zersetzung vor sich.

Die zwischen 170 und 270° unter gewöhnlichem Druck siedende Flüssigkeit ist ein Gemenge aus Monochlorwasserstoff-Pyroglycerin (gegen 270° siedend), Dichlorwasserstoff-Pyroglycerin (230—233°) und Dichlorwasserstoff-Glycerin.

Man trennt von diesem Gemenge die zwischen 230 und 270° übergehende Portion und behandelt diese wiederholt mit kleinen Mengen frisch geglühten Kalis, indem man zu Anfang der Operation den Ballon auf 100° im Wasserbade erhitzt. Es findet eine lebhafte Reaction unter Bildung von Chlorkalium statt, man decantirt die obenauf schwimmende Flüssigkeit, während sie noch warm ist, bevor die Masse des entstandenen Salzes zu gross wird,

[redacted]

fügt von neuem Kalistücke zu, decantirt die Flüssigkeit abermals und unterwirft sie einer Destillation.

Das bei 245—255° übergehende Product ist eine farblose, klare, ölige Flüssigkeit, weniger klebrig als Glycerin, löslich in allen Verhältnissen, in Alkohol und Wasser, unlöslich in Aether, von der Formel: $C_6H_{12}O_4 = \left\{\begin{matrix}C_3H_5\\C_3H_5\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$.

Diese Verbindung ist metamer mit dem Glycid, einer noch nicht isolirten Verbindung, deren Existenz aber ausser Zweifel ist durch die Untersuchungen Reboul's über die chemischen Functionen des Epichlorhydrins (Chlorwasserstoff-Glycid). Sie zeigt zum Pyroglycerin dieselben Beziehungen wie das Glycid zum Glycerin.

$$\left.\begin{matrix}C_3H_5\\H_3\end{matrix}\right\}O_3 - H_2O = \underbrace{\left.\begin{matrix}C_3H_5\\H\end{matrix}\right\}O_2}_{\text{Glycid.}}$$

$$\left.\begin{matrix}2(C_3H_5)\\H_4\end{matrix}\right\} - H_2O = \underbrace{\left\{\begin{matrix}2(C_3H_5)\\H_2\end{matrix}\right\}O_4}_{\text{Pyroglycid.}}$$

Ich werde die Verbindung *Pyroglycid* oder *Metaglycerin* nennen. Zwei Modificationen der Metaphosphorsäure, die von Graham und die von Maddrell, scheinen diesen zwei metameren Verbindungen zu correspondiren. Es ist übrigens unbestreitbar, dass einige andere Modificationen, wie die von Fleitmann und Henneberg beschriebenen, condensirte Producte, analog den Polyglycerinverbindungen oder ihren Anhydriden sind. Ich hoffe zufolge ihrer Zusammensetzung noch andere Condensationen der Phosphorsäure darzustellen und das allgemeine Gesetz ihrer Bildung aufzufinden, welches zur künstlichen Darstellung von Mineralien mit dreiatomischen Radicalen führen könnte.

Eine andere Art, die Polyglycerinverbindungen zu erhalten, verdient wegen ihres theoretischen Interesses erwähnt zu werden. Wenn man Glycerin langsam destillirt, verliert es Wasser und zersetzt sich unter Schwärzung und Aufblähen gegen 290°. Aether löst die bei gewöhnlichem Druck zwischen 130 und 260° übergegangene Por-

tion theilweise, der unlösliche Theil giebt bei der Destillation Polyglycerinverbindungen, die bei 10 Mm. Druck über 300° sieden.

Die natürlichste Erklärung dieser auffallenden Erscheinung ist die, dass das Glycerin, indem es 1 Aeq. HO verliert, wahrscheinlich zur Entstehung von Glycid Veranlassung giebt, welches, indem es sich mit 1, 2 oder 3 Mol. Glycerin verbindet, die Polyglycerinverbindungen bildet, ebenso wie das Aethylenoxyd zur Entstehung der Polyäthylenalkohole Veranlassung giebt, wenn es auf 1, 2 oder 3 Mol. Glykol reagirt. Die von Reboul entdeckte Thatsache, dass Epichlorhydrin (Chlorwasserstoff-Glycid) auf gleiche Art die Glycerinäther regenerirt, wie das Aethylenoxyd durch directen Zusatz die Glykoläther bildet, unterstützt diese Art der Erklärung sehr.

Diese Thatsache giebt auch eine annehmbare Erklärung von der Bildung der drei Modificationen der Metaphosphorsäure, welche man durch Erhitzen der Verbindungen PO_5, NaO, AmO, HO oder $PO_5, NaO, 2HO$ auf 316° erhält, wie folgende Gleichungen beweisen.

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}P\Theta\\Na\\H_2\end{matrix}\right\}\Theta_3}_{\text{Saures Natronphosphat.}} - H_2\Theta = \underbrace{\left.\begin{matrix}P\Theta\\Na\end{matrix}\right\}\Theta}_{\text{Natron-Metaphosphat v. Graham.}} \text{ correspondirend mit } \underbrace{\left.\begin{matrix}\mathrm{C}_3H_4\\H\end{matrix}\right\}\Theta_2}_{\text{Glycid.}}$$

$$\left.\begin{matrix}P\Theta\\Na\\H_2\end{matrix}\right\}\Theta_3 + \left.\begin{matrix}P\Theta\\Na\end{matrix}\right\}\Theta_2 - H_2\Theta = \underbrace{\left.\begin{matrix}2(P\Theta)\\Na_2\end{matrix}\right\}\Theta_4}_{\text{Unlösl. Metaphosphat von Maddrell.}} \text{ corr. mit } \underbrace{\left.\begin{matrix}2(\mathrm{C}_3H_5)\\H_2\end{matrix}\right\}\Theta_4}_{\text{Pyroglycid.}}$$

$$\left.\begin{matrix}P\Theta\\Na\\H_2\end{matrix}\right\}\Theta + \left.\begin{matrix}2P\Theta\\Na_2\end{matrix}\right\}\Theta_4 - H_2\Theta = \underbrace{\left.\begin{matrix}3P\Theta\\Na_3\end{matrix}\right\}\Theta_6}_{\text{Metaphosphat von Fleitmann u. Henneberg.}} \text{ corr. mit } \underbrace{\left.\begin{matrix}3(\mathrm{C}_3H_5)\\H_3\end{matrix}\right\}\Theta_6}_{\text{Triglycerin-Anhydrid.}}$$

Es sind diess successive Verdichtungen, durch directe Verbindung mit Graham's Metaphosphorsäure hervorgebracht. Diese Säure wirkt ebenso wie das Aethylenoxyd oder wie das Glycid.

XXXVI.
Ueber einige Aethyläther der Polyglycerinalkohole.

Von

Reboul und **Lourenço.**

(Compt. rend. t. LII, p. 401.)

Die Anhydride der Glycerinäther verbinden sich mit Säuren, Wasser, Alkoholen, und das Resultat dieser directen Verbindung ist ein Aether des Glycerins. Hiernach war es wahrscheinlich, dass bei Reaction dieser Anhydride auf die Glycerinverbindungen selbst, sich neue Körper bilden würden, die zum Typus eines verdichteten Glycerins, dem Pyroglycerin *), gehörten, das gegenüber dem gewöhnlichen Glycerin dieselben Beziehungen zeigt, wie der Diäthylenalkohol gegenüber dem Glykol.

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}(C_6H_5)_2\\ H\end{matrix}\right\} O_{10}}_{\text{Diglycerinalkohol oder Pyroglycerin.}} = 2\underbrace{\left\{\begin{matrix}C_6H_5\\ H_3\end{matrix}\right\} O_6}_{\text{Glycerin.}} - 2HO \;.....\; (\alpha)$$

$$\left.\begin{matrix}(C_4H_4)_2\\ H_2\end{matrix}\right\} O_6 = 2\underbrace{\left\{\begin{matrix}C_4H_4\\ H_2\end{matrix}\right\} O_4}_{\text{Glykol.}} - 2HO$$

Der Versuch bestätigte diese Vermuthungen. Wenn man Diäthylglycerin mit Epichlorhydrin (chlorwasserstoffsaures Glycid) auf 200° erhitzt, so tritt ein Theil dieser Körper direct zu einer Verbindung zusammen, die bei der Analyse folgende Zahlen gab:

$$\left.\begin{matrix}(C_6H_5)_2\\ (C_6H_5)_2\\ H\end{matrix}\right\} \begin{matrix}O_8\\ Cl\end{matrix} = \underbrace{C_6H_5ClO_2}_{\text{Chlorwasserstoffsaures Glycid.}} + \underbrace{C_6H_6(C_4H_5)_2O_6}_{\text{Diäthylglycerin.}}$$

Man sieht, dass diese Verbindung der Chlorhydrodiäthyläther des Diglycerinalkohols ist. Er ist flüssig,

*) Lourenço, vorstehende Abhandlung.

ölig, schwach gelb gefärbt, unlöslich oder wenig löslich in Wasser, löslich in allen Verhältnissen in Aether und in Alkohol. Seine Dichte ist 1,11 bei 17°. Er siedet gegen 285°, ohne sich merklich zu zersetzen, und brennt mit grüngesäumter Flamme.

Die Verbindung entsteht auch beim Erhitzen eines Gemenges von chlorwasserstoffsaurem Glycid mit Alkohol auf 200° in verschlossenen Gefässen. Die dabei vorgehende Reaction ist sehr complicirt: ausser dem Chlorhydroäthyl-Glycerin und den Dichlorhydro- und Diäthyl-Glycerinen, welche durch eine secundäre Reaction entstehen*), kann auch die Bildung einer kleinen Menge des Aethers $\left.\begin{array}{c}(C_6H_5)_2\\(C_4H_5)_2\\H\end{array}\right\}O_8$ Cl nachgewiesen werden, der durch eine directe Vereinigung des chlorwasserstoffsauren Glycids mit einer Quantität im *statu nascenti* befindlichen Diäthylglycerins entsteht.

Diese Erklärung, welche durch die weiter oben angegebene directe Synthese bestätigt wird, lässt sich auch anwenden auf die Bildung eines zweiten Aethers des Diglycerinalkohols, dessen Entstehung man bei Einwirkung des chlorwasserstoffsauren Glycids auf Aethernatron beobachtet. Wenn alles Diäthylin, das Hauptproduct der Reaction, überdestillirt ist, so steigt das Thermometer rasch auf 280°. Man sammelt das zwischen 280 und 300° Uebergehende besonders und erhält schon durch eine einzige Rectification eine gegen 290° siedende Flüssigkeit, deren Zusammensetzung durch die Formel ausgedrückt wird:

$$\left.\begin{array}{c}(C_6H_5)_2\\(C_{10}H_5)_2\\H\end{array}\right\}O_{10} \;\ldots\ldots\; (\beta).$$

Dieser Aether, den wir *Triäthyl-Pyroglycerin* nennen wollen, ist farblos, ölig, entzündlich, löslich in allen Verhältnissen in Wasser, Alkohol, Aether, wird von kohlensaurem Kali aus seiner wässrigen Lösung ausgeschieden, siedet bei 288—290° und hat bei 14° das spec. Gew. 1,00.

---

*) Dieselbe ist von Reboul (l. c.) untersucht worden.

Bei Behandlung mit Phosphorchlorid gab er eine kleine Menge einer chlorhaltigen, gegen 275—285° siedenden Flüssigkeit, welche der Chlorhydrotriäthyläther des Diglycerinalkohols zu sein scheint, oder wenn man will, der Chlorwasserstoffäther der Verbindung (β).

Seine Entstehung erklärt sich, wenn man bemerkt, dass chlorwasserstoffsaures Glycid mit Aethernatron anfangs Aethylglycid, $C_6H_5(C_4H_5)O_3$, giebt, welches durch Vereinigung mit dem freien Alkohol des Aethylats sich in Diäthylglycerin umwandelt. Indem sich das Aethylglycid mit diesem Diäthylglycerin verbindet, bildet es den Diglycerin-Triäthyläther, welcher seinerseits wieder fähig ist, ein Product von höherer Condensation zu bilden.

In der That, wenn bei erwähnter Darstellung das Thermometer bis 300° gestiegen ist, so ist in der Retorte eine ölige, stark gefärbte Flüssigkeit, welche nicht ohne Zersetzung über freiem Feuer destillirt werden kann. Destillirt man aber in der Leere, so ist es leicht, zwischen 250 und 200° (?) bei einem Drucke von 10 Mm. einen fixen Punkt zu beobachten. Die zwischen diesen Grenzen gesammelte Flüssigkeit ist schwach gelblich, klar, löslich in Wasser, in allen Verhältnissen in Alkohol und Aether, und von 1,022 spec. Gew. bei 14°. Die Analyse führt zur Formel:

$$\left.\begin{matrix}(C_6H_5)_3\\(C_4H_5)_4\\H\end{matrix}\right\} O_{14}.$$

Es ist also der Tetrāthyläther des Triglycerinalkohols

$$\left.\begin{matrix}(C_6H_5)_3\\H_5\end{matrix}\right\} O_{14}.$$

Diese Thatsachen scheinen uns genügend die Syn these der Polyglycerinäther zu charakterisiren; sie zeige bis zu welchem Punkte die scheinbar einfachsten Reacti nen sich compliciren können, wenn es sich um polyat mische Verbindungen handelt, in Folge von successiv Condensationen, welche dabei stattfinden.

Endlich scheint uns die Untheilbarkeit der Form der beschriebenen neuen Körper, besonders des ers

eine Controle für die Formeln ihrer Typen, der Polyglycerinalkohole, zu sein, und bis zu einem gewissen Punkte die durch die Dampfdichten gegebenen zu ersetzen.

XXXVII.

Ueber einige Aether des Glycerins.

Von

Reboul und Lourenço.

(Compt. rend. t. LII, p. 466.)

Wenn man in kleinen Portionen 1 Aeq. Phosphorchlorid zu 1 Aeq. Diäthylglycerin bringt, so tritt eine lebhafte Reaction unter Entwickelung von Chlorwasserstoffsäure ein. Giesst man darauf das entstehende Product nach und nach in eine Lösung von kohlensaurem Kali, um das Phosphoroxychlorür zu zersetzen und die freie Phosphorsäure und Salzsäure zu sättigen, so scheidet sich ein Oel aus von ausserordentlich reizendem Geruch, das schon nach ein- oder zweimaliger Rectification eine bei 184° siedende Flüssigkeit giebt, deren Analyse zu der Formel führte:

$$\left.\begin{matrix} C_3H_5 \\ 2(C_2H_5) \end{matrix}\right\} O_2 = C_7H_{15}O_2Cl.$$
$$Cl.$$

Diese Verbindung ist desshalb der Chlorwasserstoffdiäthyläther des Glycerins, der hierbei nach einer völlig ähnlichen Reaction entsteht, wie die ist bei Einwirkung des Phosphorchlorids auf gewöhnlichen Alkohol.

$$\left.\begin{matrix} C_3H_5 \\ 2(C_2H_5) \\ H \end{matrix}\right\} O_2 + PCl_5 = \left.\begin{matrix} C_3H_5 \\ 2(C_2H_5) \end{matrix}\right\} O_2 + POCl_3 + HCl.$$
$$Cl.$$

Diese Flüssigkeit ist unlöslich in Wasser, löslich in allen Verhältnissen in Alkohol und in Aether, ihre Dichte ist 1,005 bei 17°; der Dampf derselben reizt Nase und Augen sehr stark. Die Flüssigkeit brennt mit grüngesäumter Flamme.

[redacted]

Die Verbindung wird von concentrirter Aethernatronlösung in der Wärme angegriffen, eine vollständige Umwandlung tritt jedoch erst ein, wenn das Gemisch während einiger Stunden auf 120° in verschlossenen Röhren erhitzt wird. Destillirt man alsdann den überschüssigen Alkohol im Wasserbade ab, setzt Wasser zu, um das Chlornatrium zu lösen, und rectificirt die obenauf schwimmende Flüssigkeit, indem man nur das zwischen 180 und 190° Uebergehende sammelt, so erhält man eine farblose, klare, ölige Flüssigkeit, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether, von der Zusammensetzung:

$$\text{€}_9\text{H}_{20}\Theta_3 = \left.\begin{matrix}\text{€}_3\text{H}_5\\ 3(\text{€}_2\text{H}_5)\end{matrix}\right\} \Theta_3.$$

Diess ist das Triäthylglycerin, das man auch erhält durch Einwirkung des Jodäthyls auf Diäthylglycerinnatron, jedoch in diesem Falle nie frei von Diäthylglycerin, weil man letzteres nicht vollkommen in sein Natronderivat durch Behandlung mit Natrium umwandeln kann. Es ist auch unmöglich, das Diäthylglycerin durch Waschen mit Wasser zu entfernen, in welchem es löslich ist, während das Triäthylglycerin sich darin nicht löst; letzteres löst in diesem Falle das Diäthylglycerin vorzugsweise vor dem Wasser auf.

Eine zweite allgemeine Methode, nach welcher man die Glycerinäther der dritten Reihe erhält, besteht in der directen Vereinigung der Anhydride dieser Aether oder der Aether des Glycids mit den gewöhnlichen Aethern. So entsteht z. B. beim Erhitzen auf 200° von Epichlorhydrin mit Bromäthyl in verschlossenen Gefässen durch directe Vereinigung einer gewissen Menge beider Körper eine schwere Flüssigkeit, die unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und in Aether in allen Verhältnissen ist, bei 186—188° siedet und deren Geruch an den des Chlorwasserstoffdiäthylglycerins erinnert, aber nicht so scharf wie dieser ist. Die Analyse führte zur Formel:

$$\text{€}_5\text{H}_{10}\Theta\text{ClBr} = \left\{\begin{matrix}\text{€}_3\text{H}_5\\ \text{€}_2\text{H}_5\end{matrix}\right\} \Theta. \atop \text{ClBr}$$

Die Entstehung dieser Verbindung wird durch die Gleichung ausgedrückt:

$$\underbrace{C_3H_5OCl}_{\text{Epichlorhydrin.}} + C_2H_5Br = \underbrace{\left\{\begin{matrix} C_3H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} O. \atop ClBr}_{\text{Aethyl-Chlor-Bromwasserstoff-Glycerin.}}$$

Diese Beispiele genügen, die Bedingungen zu bezeichnen, unter welchen sich die Glycerinäther der dritten Reihe bilden. Die beschriebenen Verbindungen können als Typen dienen, von denen man die Homologen beliebig darstellen kann.

Vergleicht man die Siedepunkte der drei Aethyläther des Glycerins:

Aethylglycerin	230°	—	Differenz 37°
Diäthylglycerin	193°	—	„ } 8°
Triäthylglycerin	185°	—	„

so sieht man, dass durch Substitution des dritten Aequivalentes typischen Wasserstoffes im Glycerin durch Aethyl der Siedepunkt nur wenig geändert wird, er sinkt nur um 8°, während er durch Substitution des zweiten Aequivalentes um 37°, durch die des ersten Aequivalentes aber um 50° fällt.

XXXVIII.

Zersetzung der Aether durch wasserfreie Alkalien.

Von

Berthelot und **A. de Fleurieu.**

(Compt. rend. t. LI, p. 1020.)

Man nimmt an, dass bei Zersetzung der Aether durch die Alkalien die Mitwirkung der Elemente des Wassers erforderlich sei, und es scheint diess ganz begründet zu sein, da die Zerlegung der Aether in Säuren und Alkohol

[redacted]

nur unter Fixation von Wasserelementen vor sich geht. Wir dachten daher, dass es nicht ohne Interesse sei, die Wirkung der wasserfreien Alkalien auf die Aether näher zu untersuchen und nahmen unsere Versuche in zugeschmolzenen Röhren vor.

Es waren 4 Hauptfälle möglich:

1) Die zusammengesetzten Aether erleiden keine Umwandlung bis zu dem Augenblick, wo durch den Einfluss einer genügend erhöhten Temperatur gleichzeitig die Elemente der Säure und die des Alkohols angegriffen werden, so dass eine totale Zersetzung eintritt.

2) Die zusammengesetzten Aether spalten sich unter Bildung von einem Salze der Säure, Wasser und Doppeltkohlenwasserstoff:

$$\underbrace{C_{18}H_{10}O_4}_{\text{Benzoëäther.}} + BaO = \underbrace{C_{14}H_5BaO_4}_{\text{Benzoës. Baryt.}} + C_4H_4 + HO.$$

3) Die zusammengesetzten Aether spalten sich unter Bildung eines Salzes mit der Säure und Aether:

$$C_{18}H_{10}O_4 + BaO = C_{14}H_5BaO_4 + C_4H_5O.$$

Diese Spaltung wäre besonders günstig für die Theorie, welche die Aether als Verbindungen von wasserfreien Säuren mit Aethyloxyd betrachtet.

4) Die zusammengesetzten Aether spalten sich unter Bildung eines Salzes der Säure und einer dem Alkohol entsprechenden Verbindung, in welcher 1 Aeq. $\dot{H}O$ durch 1 Aeq. Alkali ersetzt wäre:

$$C_{18}H_{10}O_4 + 2BaO = C_{14}H_5BaO_4 + \underbrace{C_4H_5BaO_2}_{\text{Baryum-Alkoholat.}}$$

Eine solche Spaltung findet wesentlich bei der Art der Zersetzung der Aether statt, wie sie in Gegenwart der Elemente des Wassers eintritt; denn man würde in beiden Fällen immer den Alkohol selbst oder ein entsprechendes Alkoholat erhalten.

Wir haben Versuche gemacht mit den Aethern der Benzoë-, Stearin-, Essig-, Ameisen- und Oxalsäure.

Benzoëäther. 4 Grm. des reinen Aethers und 6 Grm. wasserfreier Baryt wurden in eine trockene und am Ende ausgezogene Glasröhre gebracht, diese dann zugeschmolzen

und während 5 Stunden auf 150—180° erhitzt. Im Verlauf dieser Zeit war der Baryt vollkommen durchfeuchtet, der Benzoëäther war ganz verschwunden und es hatte sich kein Gas gebildet.

Der Inhalt der Röhre gab beim Erhitzen im Wasserbade keine Entwickelung von gewöhnlichem Aether oder irgend einer flüchtigen Substanz und gab nichts an wasserfreien Aether ab. Hierauf wurden die Inhalte der verschiedenen Röhren zur Entfernung des Aethers während einer Stunde in einem Strome trockener und kohlensäurefreier Luft auf 100° erhitzt; als man nun Wasser zusetzte und rasch destillirte, ging nur Alkohol über, dessen Menge ungefähr 1,1 Grm., d. h. fast die berechnete Quantität betrug.

Die in der Retorte zurückgebliebene Flüssigkeit wurde zur Entfernung des überschüssigen Baryts mit Kohlensäure behandelt, dann verdampft; sie gab vollständig reinen benzoësauren Baryt.

Zum Gelingen der Operation ist es nöthig, mit vieler Sorgfalt die Temperatur zu beachten; wenn sie auch nur wenig über 200° steigt, besonders aber wenn sie 250° erreicht oder gar darüber hinausgeht, so werden die Elemente des Benzoëäthers zerstört und es bilden sich ein Carbonat, Benzin, Wasserstoff und verschiedene andere Producte, welche die Resultate verwickeln.

Stearinäther. Die Reaction des wasserfreien Baryts auf diesen Aether geht auf dieselbe Weise vor sich wie beim Benzoëäther, nur muss die Temperatur etwas höher sein und länger einwirken. Erhält man die Producte während 30 Stunden auf 200°, so tritt eine vollkommene Zersetzung des Aethers ein, ohne Bildung secundärer Producte, und es ist die Spaltung eben so regelmässig wie beim Benzoëäther.

Essigäther. Es wurden Versuche gemacht 1) mit Essigäther und Kalk; 2) mit Essigäther, Kalk und wasserfreiem Alkohol; 3) mit Essigäther, Baryt und wasserfreiem Alkohol.

Mit Kalk allein ist die Einwirkung einer Temperatur von 250° lange Zeit erforderlich, wenn vollständige Zersetzung eintreten soll; es bilden sich keine Gase und

[redacted]

keine secundären Producte. Die Masse enthält weder Aether noch freien Alkohol, löst sich aber in Wasser unter Bildung von Alkohol und essigsaurem Kalk.

Bei Anwendung von Kalk oder Baryt und Alkohol sind die Resultate ganz ähnlich; es bildeten sich keine gewöhnlichen Aether und der angewendete Alkohol trat nicht mit in Wirkung, wohl aber löste sich darin der essigsaure Kalk und krystallisirte beim Erkalten an den Wänden der Röhren wieder aus. Diess Resultat ist sehr beachtenswerth, denn es wird hierdurch unter den Producten der Reaction die Präexistenz eines Salzes dargethan, das der ätherbildenden Säure correspondirt.

Ameisenäther, *Oxaläther*. Die Zersetzung dieser Aether durch Baryt gab ähnliche, aber weniger einfache Resultate, weil sich dabei ausser Spuren von Gasen auch secundäre Producte bilden.

Nach diesen verschiedenen Versuchen glauben wir, dass die neutralen Fette sich unter dem Einfluss der wasserfreien Alkalien auf dieselbe einfache Weise und ohne Entstehung accessorischer Producte spalten können, wie die Aether.

Es ist also die Wirkung der wasserfreien Alkalien auf die Aether mit der der Alkalihydrate zu vergleichen, unter deren Einfluss sich die Aether ebenfalls auf einfache Weise spalten und ein Salz der ätherbildenden Säure geben.

Den Alkohol erhält man nicht im freien Zustande, weil die angewendeten Substanzen nur einen Theil seiner Elemente enthalten; dieser Theil aber tritt in Verbindung mit Baryt und bildet damit eine feste, in Aether unlösliche Verbindung, so dass nach einfachem Zusatz von Wasser augenblicklich Alkohol auftritt. Bei keinem der erwähnten Versuche war Aether entstanden. Hieraus ergiebt sich, dass von den 4 weiter oben erwähnten Hypothesen nur eine und zwar die letzte richtig ist, nach welcher die Reaction der wasserfreien Alkalien auf die Aether mit der der Alkalihydrate zusammengestellt wird. Die Elemente der wasserfreien Alkalien ersetzen die Elemente des Wassers in dem regenerirten Alkohol.

XXXIX.

Ueber die Aethylverbindungen der Bromüre von Wismuth, Antimon und Arsen.

Von

J. Nicklès.

(*Compt. rend. t. LII, p. 396.*)

Antimon- und Arsenbromür lösen sich in wasserfreiem Aether und geben damit zwei Flüssigkeitsschichten, von denen die untere, mehr klebrige eine Verbindung des Bromürs mit Aether ist. Das Wismuthbromür giebt unter diesen Umständen keine Verbindung, sondern nur bei Anwendung von Druck oder durch indirecte Wirkung.

Diese beiden Verbindungen sind unlöslich oder wenig löslich in Aether oder Schwefelkohlenstoff, löslich in Alkohol und zersetzen sich mit Wasser unter Bildung von Alkohol und Oxybromür; sie werden auch durch Wärme zersetzt, selbst bei gewöhnlicher Temperatur, wenn man sie unter einer Glocke über Schwefelsäure aufbewahrt; der Rückstand ist mehr oder weniger reines Bromür. — Sie zersetzen kohlensaure Alkalien unter Aufbrausen, werden durch trockenes Schwefelwasserstoffgas gefällt und absorbiren Ammoniak unter Entstehung eines ammoniakalischen Bromürs, das frei von organischer Substanz ist.

Bromwismuthäther. Wird Wismuthbromür, $BiBr_3$, mit wasserfreiem Aether in einem verschlossenen Gefäss auf 100° erhitzt, so löst es sich und bildet zwei Schichten, wovon die untere, gefärbte die ätherische Lösung der neuen Verbindung ist; man erhält sie auch durch Schütteln des Aethers mit Brom und gepulvertem Wismuth.

Die zwei Schichten bilden sich nicht, wenn der Aether Alkohol enthält, und verschwinden sogar, wenn man Alkohol zusetzt.

Im Vacuo und über Schwefelsäure krystallisirt der Bromwismuthäther in rhombischen, sehr deliquescenten

[redacted]

Prismen, die schon nach wenigen Minuten an der Luft zerfliessen. Die Analyse gab 4 Aeq. Wasser.

Seine Zusammensetzung wird durch die Formel ausgedrückt:

$$BiBr_3 + 2C_4H_5O + 4HO.$$

		Berechnet.	Gefunden.
$BiBr_3$	450	—	—
C_8	48	8,57	8,47
H_{14}	14	2,50	2,54
O_6	48	—	—
	560		

In der Wärme zerstört dieser Aether das Papier, besonders wenn er, wie gewöhnlich, Bromwasserstoffsäure enthält.

Wismuthchlorür verbindet sich gleichfalls mit Aether, Wismuthjodür ist ohne Wirkung.

Der *Bromantimonäther* zersetzt sich durch Wärme nur theilweise, ohne Zweifel weil $SbBr_3$ flüchtiger ist als $BiBr_3$; ein Theil geht bei der Destillation immer mit über neben freiem Aether, Bromwasserstoffsäure und Bromwasserstoffäther; der Rückstand ist HBr_3, gefärbt durch Kohle.

Wird dieser Aether mit Brom und gepulvertem Antimon dargestellt, so ist er braun gefärbt durch ein wenig Bromkohlenwasserstoff, der sich auf Kosten des Broms und der Elemente des Aethers bildet.

Ich habe zwei Verbindungen des Bromürs mit Aether beobachtet, die eine mit 2, die andere mit 4 Aeq. Aether. Die von mir untersuchten Verbindungen waren nicht destillirt; nachdem der Aether mit Brom und gepulvertem Antimon bis zur Sättigung behandelt worden war, filtrirte man die Flüssigkeit unter einer Glocke. Eine Verbrennung mit den ersten Portionen gab Zahlen, welche sich mit der Formel zu vereinigen scheinen:

$$SbBr_3 + 4C_4H_5O,$$

trotz des Ueberschusses an Kohlenstoff, vom Bromkohlenwasserstoff herrührend.

		Berechnet.	Gefunden.
$SbBr_3$	362	—	—
C_{16}	96	18,8	19,58
H_{20}	20	3,92	3,89
O_4	32	—	—
	510		

Die Verbindung mit 2 Aeq. Aether zeigte sich als eine weisse, sehr klebrige Flüssigkeit auf dem Filter.

		Berechnet.	Gefunden.
$SbBr_3$	362	—	—
C_8	48	11,00	10,37
H_{10}	10	2,29	2,47
O_2	16	—	—
	436		

Die erste dieser beiden Verbindungen brennt mit weisser Flamme und lässt einen öligen, beim Erkalten krystallisirenden Rückstand; die zweite mit 2 Aeq. Aether brennt nur beim Erhitzen.

Die Eigenschaften des Bromarsenäthers sind denen der Antimonverbindung analog. Er ist flüchtiger als die beiden beschriebenen Verbindungen, aber eben so wenig beständig wie diese; denn unter einer Glocke und über Schwefelsäure verliert er in kurzer Zeit die Elemente des Aethers und hinterlässt glänzende lange, aneinander haftende Nadeln von Arsenbromür. Zink ist ohne Wirkung auf den Aether; er verflüchtigt sich theilweise in der Wärme.

Aehnliche Verbindungen können mit anderen Alkoholen und anderen Aethern erzeugt werden.

Das Antimonchlorür verhält sich unter diesen Umständen wie das Bromür und wie das Chlorarsen; dagegen bleiben Antimonjodür und Arsenjodür unangegriffen im pulverigen Zustande am Boden der Röhre.

Andere Metallbromüre verhalten sich wie die oben erwähnten, so z. B. die von Aluminium, Zink, Zinn, Quecksilber. Ueber dieselben werde ich später Mittheilungen geben.

[redacted]

XL.
Vermischte Mittheilungen.

Von

F. Reich.

1) Salpeterprobe *).

Erhitzt man trocknen gepulverten Salpeter mit der 4—6fachen Menge Quarzpulver gut gemengt zu dunkler Rothglühhitze, so wird alle Salpetersäure ausgetrieben, und der Gewichtsverlust giebt den Gehalt des Salpeters an Salpetersäure.

Die Probe ist auf folgende Weise anzustellen:

Der Salpeter wird in einem bedeckten Platintiegel bei möglichst niedriger Temperatur eingeschmolzen. Der Gewichtsverlust giebt den Feuchtigkeitsgehalt.

Nach wiederholtem Einschmelzen bei eben so niedriger Temperatur giesst man in ein etwas erwärmtes Porcellanschälchen aus. Dabei ändert sich das Gewicht nicht, und man könnte das erste Einschmelzen ersparen, wenn nicht beim Ausgiessen zu leicht Verluste entstünden.

Die ausgegossene Salpeterkugel wird gepulvert und das Pulver vor dem Abwiegen scharf getrocknet.

In den gereinigten Platintiegel bringt man 2—3 Grm. feines Quarzpulver, glüht gut und bestimmt das Gewicht nach dem Erkalten. Dazu bringt man etwa 0,5 Grm. des geschmolzen gewesenen und getrockneten Salpeterpulvers, mengt gut und überzeugt sich durch die Waage, dass beim Mengen nichts verloren gegangen ist.

Der bedeckte Tiegel wird einer schwachen, bei Tage eben sichtbaren Rothglühhitze eine halbe Stunde lang ausgesetzt und nach dem Abkühlen mit dem Deckel gewogen. Der Gewichtsverlust ist die gesuchte Menge Salpetersäure. Ist diese = d, so hatte man

1,874 . d salpetersaures Kali,
oder 1,574 . d salpetersaures Natron;

*) Aus der berg- u. hüttenmännischen Zeitung. 20. Jahrg No. 21.

hat man aber n Gewichtstheile von dem Salpeter abgewogen, so entspricht derselbe

$$187{,}4 \frac{d}{n} \text{ p.C. von salpetersaurem Kali,}$$

$$\text{oder } 157{,}4 \frac{d}{n} \text{ p.C. von salpetersaurem Natron.}$$

Schwefelsaure Salze oder Chlorverbindungen werden bei der angegebenen Temperatur nicht zersetzt; erhitzt man aber stärker, so kann z. B. Chlornatrium sich verflüchtigen. Auch ist die Einwirkung reducirender Gase zu vermeiden, und es hat mir die Anwendung einer Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge besser geschienen, als die eines Bunsen'schen Gasbrenners.

Wenn in dem Salpeter Substanzen enthalten wären, welche beim Umschmelzen nicht, wohl aber mit Quarz bei der dunkeln Rothglühhitze verflüchtigt würden, so wäre die Methode nicht anwendbar. Ueberhaupt wird jeder Verlust bei der Operation den Gehalt an Salpetersäure zu gross erscheinen lassen; man ist daher eher in Gefahr, den Salpeter zu gut, als zu schlecht zu taxiren.

Es möge noch erwähnt werden, dass sich das entstehende Silicat theilweise fest an den Tiegel ansetzt und nicht durch Säuren, wohl aber leicht durch Schmelzen mit kohlensaurem Natron entfernt werden kann.

Beispiele:

2,402 Quarzpulver nach dem Glühen,
0,500 reines salpetersaures Kali,
2,902 Summe;
2,6353 nach halbstündigem schwachen Glühen
0,2667 Gewichtsverlust, und sonach
1,874 . 0,2667 = 0,4998 oder 99,96 p.C. salpetersaures Kali.

Indessen ist das Resultat nicht immer so genau ausgefallen. So hatten in anderen Versuchen
0,669 und 0,517 reiner Kalisalpeter
0,360 und 0,274 Gewichtsverlust gegeben, was
0,6746 und 0,5135 oder
100,8 und 99,3 p.C. salpetersaures Kali giebt.

[redacted]

2,231 Quarzpulver, mit 0,5062 reinem salpetersauren Kali und 0,3868 geschmolzenem und gepulverten Kochsalz gemengt, gab 0,270 Gewichtsverlust, was 0,5060 oder 99,95 p.C. Kalisalpeter anzeigt.

10,151 Grm. käuflicher Chilisalpeter verloren beim vorsichtigen Schmelzen

0,063 oder 0,62 p.C.
3,843 Quarzpulver wog nach dem Glühen
3,813. Dazu
0,5236 von obigem geschmolzenen, gepulverten und getrockneten Chilisalpeter
4,3366 Summe, nach gutem Mengen
4,3366 unverändert,
4,0176 nach halbstündigem schwachen Glühen
0,3190 Gewichtsverlust.

Das giebt 1,574 . 0,319 = 0,5021 salpetersaures Natron, d. i.
95,2 p.C. des geschmolzenen, und
94,6 „ des ursprünglichen Salzes.

Eine Auflösung von salpetersaurem Natron wurde mit Chlorcalcium, Eisenchlorid und schwefelsaurer Talkerde versetzt, zur Krystallisation gebracht, abgewaschen und getrocknet. Beim Schmelzen ergab sich ein Gewichtsverlust von 1,33 p.C. Die geschmolzene Masse wurde analysirt und gab

0,07 p.C. Rückstand beim Auflösen
0,78 „ Chlor
2,35 „ Schwefelsäure
0,23 „ Eisenoxyd
0,55 „ Kalkerde
1,05 „ Talkerde.

Danach kann man in der geschmolzenen Masse berechnen

0,07 p.C. Rückstand
0,53 „ Eisenchlorid
0,75 „ Chlorcalcium
0,41 „ schwefelsaure Kalkerde
3,15 „ schwefelsaure Talkerde
0,02 „ schwefelsaures Natron
4,93 p.C. in Summe,

wobei begreiflich die Gruppirung der Bestandtheile willkürlich, aber auch gleichgültig, und nur die Annahme des Eisenoxydes als neutrales Salz fraglich bleibt, was aber keinen wesentlichen Einfluss hat.

Es bleiben daher

95,07 p.C. für salpetersaures Natron.

Von derselben geschmolzenen, gepulverten und getrockneten Masse wurden 0,548 Grm. mit 2,752 geglühtem Quarzpulver gemengt und verloren durch halbstündiges schwaches Glühen 0,331 Grm. Das giebt 1,574.0,331 = 0,521 oder 95,1 p.C. salpetersaures Natron.

---

2) Verbindung von Eisenoxyd mit Zinkoxyd.

Mengt man fein vertheiltes Eisenoxyd und Zinkoxyd, so löst Chlorwasserstoffsäure aus dem Gemenge erst alles Zinkoxyd, ehe sich Eisenoxyd aufzulösen anfängt, und hat man so viel Säure angewendet, dass auch das Eisenoxyd zum Theil aufgelöst wird, so enthält der übrigens sehr schwer durch Filtration zu trennende Rückstand kein Zinkoxyd. Dieses Resultat liess sich voraussehen, weil Eisenoxyd durch Zinkoxyd vollkommen ausgefällt wird.

Glüht man aber jenes Gemenge heftig, so verhält es sich anders. Durch Behandlung mit so viel Chlorwasserstoffsäure, dass dieselbe beträchtlich viel Eisenoxyd aufgelöst enthält, jedoch in unzureichender Menge, um alles in Lösung zu bringen, erhält man einen an Zinkoxyd noch reichen Rückstand, der, wenn Zinkoxyd im Ueberschuss vorhanden war, eine constante Zusammensetzung von der Formel $\dot{Zn}\dddot{Fe}$ zu haben scheint.

Herr Hüttengehülfe Mechler, der überhaupt die hierüber ausgeführten Versuche zum grössten Theile anstellte, fand diesen Rückstand zusammengesetzt bei Behandlung mit

		Zinkoxyd.		Eisenoxyd.
kalter Chlorwasserstoffsäure	aus	32,61	und	67,39
heisser „	„	31,9	„	68,1
Die Formel $\dot{Zn}\dddot{Fe}$ erfordert		33,62	„	66,38.

---

3) Eisenoxyd wird durch Ammoniumsulfhydrat nicht vollständig gefällt,

wenn arsenige Säure oder Arsensäure vorhanden ist.

Dass Ammoniak bei Gegenwart der genannten Säuren Eisenoxyd auflöst, ist eine längst bekannte Thatsache. Nicht erwähnt habe ich aber finden können, dass aus einer Auflösung von Eisenchlorid, in welcher arsenige Säure oder Arsensäure vorhanden ist, auch Ammoniak und Ammoniumsulfhydrat das Eisen nicht vollständig ausfällen.

XLI.
Notizen.

1) *Ueber die Eisenoxydnitrate.*

Wenn die Auflösung eines salpetersauren Eisenoxyds lange Zeit sich selbst überlassen wird, so gelatinirt sie nach Scheurer-Kestner zuweilen und bei Zusatz von Wasser entsteht eine Lösung, die im durchfallenden Licht klar, im reflectirten trübe erscheint.

Schmilzt man neutrales und basisches Eisenoxydnitrat in Röhren ein, die bei 100° einige Stunden erhitzt werden so bleibt das neutrale Salz unverändert, die basischen aber werden heller roth und scheiden Eisenoxydhydrat ab, welches man mit Hülfe von Glaubersalz niederschlagen kann. Diese Zersetzung dauert so lange, bis neutrales salpetersaures Eisenoxyd entstanden ist.

Das auf Porcellan im Luftstrom getrocknete Eisenoxydhydrat ist schwarz, ist unlöslich in concentrirten Säuren, leicht löslich in reinem Wasser zu einer in reflectirtem Licht trüben Lösung, reagirt nicht auf Ferrocyanür und Schwefelcyanverbindungen und besteht aus $\ddot{\overline{Fe}}\dot{H}$. Es kann, aus dem Wasser durch Säuren oder Glaubersalz niedergeschlagen, von neuem in Wasser gelöst werden.

Dieselbe Wirkung hat das Licht auf basisch salpetersaures Eisenoxyd.

---

2) *Ueber einige Reactionen der Salze des Eisens, des Uranoxyds und der Thonerde. Trennung des Eisens vom Uran.*

Ausser den nicht flüchtigen organischen Säuren, wie Weinsäure u. a., verhindert bekanntlich auch die Oxalsäure durch ihre Gegenwart das Eintreten gewisser Reactionen; so werden z. B. Eisensalze durch Ferrocyankalium nicht blau gefällt, wenn gleichzeitig Oxalsäure in der Lösung ist. F. Pisani (*Compt. rend. t. LII, p.* 106) hat nun einige ähnliche Reactionen beobachtet.

Eisensalze. Wenn man zu einem neutralen Eisenoxydsalz oxalsaures Ammoniak im Ueberschuss und darauf Essigsäure zusetzt, so behält die Flüssigkeit ihre gelbe Farbe und röthet sich nicht, wie diess gewöhnlich in Folge der Entstehung von essigsaurem Eisenoxyd der Fall ist. In dieser Lösung fällt phosphorsaures Natron das Eisen nicht, wohl aber wird es durch Ammoniak oder Schwefelammonium vollständig abgeschieden. Wendet man statt der Essigsäure essigsaures Natron an, so färbt sich die Flüssigkeit nicht tiefer, sie wird aber durch phosphorsaures Natron gefällt. Man muss bei diesen Reactionen so viel oxalsaures Ammoniak zum Eisensalz zugesetzt haben, bis die Farbe der Lösung von Gelb in grünlich Gelb übergegangen ist.

Uransalze. Bei Gegenwart von oxalsaurem Ammoniak wurde salpetersaures Uranoxyd durch Ferrocyankalium nicht roth gefällt.

In einer essigsauren Lösung von Uran entsteht nach Zusatz von oxalsaurem Ammoniak durch phosphorsaures Natron kein Niederschlag, wohl aber wird alles Uran als Phosphat ausgefällt, wenn man Ammoniak zufügt, hatte man dagegen kein phosphorsaures Natron zugesetzt, so ist die Fällung durch Ammoniak unvollständig und es kann der Rest auch nicht durch neuen Zusatz von phosphorsaurem Natron ausgefällt werden.

Thonerdesalze. Bei Gegenwart eines grossen Ueberschusses von oxalsaurem Ammoniak wird die Thonerde durch Ammoniak oder Schwefelammonium nicht augenblicklich gefällt; sie scheidet sich aber je nach der Menge

im Verlauf einer gewissen Zeit vollständig aus unter Anwendung von Wärme. Man kann selbst bei Anwendung von phosphorsaurer Thonerde in dem Filtrat die Phosphorsäure durch Magnesia nachweisen; das Mittel ist jedoch nicht zu empfehlen, denn es ist möglich, dass ebenso auch Thonerde gefällt wird. Bei Thonerdesalzen spielt also die Oxalsäure nur einige Zeit die Rolle der Weinsäure.

Trennung des Eisens vom Uran. Wenn man, wie gewöhnlich geschieht, kohlensaures Ammoniak zur Trennung beider anwendet, so geht bekanntlich immer etwas Eisen mit in Lösung, da aber eine Lösung von Uranoxyd in kohlensaurem Ammoniak durch Schwefelammonium nicht gefällt wird, so braucht man nur der vom Eisenoxyd abfiltrirten Lösung einige Tropfen Schwefelammonium zuzusetzen, um alles gelöste Eisen vollständig abzuscheiden.

---

3) *Ueber den Bleigehalt einiger Silbermünzen.*

Die Beobachtung über den constanten Bleigehalt des Zinks, namentlich auch desjenigen, welches in der Münze der Vereinigten Staaten zur Reduction des Chlorsilbers benutzt wird (s. dies. Journ. LXXXII, 242), hat W. Eliot und F. H. Storer veranlasst, Blei in den Silbermünzen der Vereinigten Staaten aufzusuchen und demnächst auch in einigen anderen Silbermünzen (*Proceed. of the Americ. Acad. of Arts and Sienc. V*, 52).

In allen analysirten Münzen fanden sie Blei und zwar in folgendem Betrag:

in amerikan. Halbdollarstücken	von	1824	0,31	p.C.
„ „ 5-Centstücken	„	1853	0,209	„
„ „ „	„	1854	0,2282	„
„ „ 25-Centstücken	„	1858	0,2305	„
„ „ Feinsilber der New-Yorker Münze	„	1860	0,1611	„
„ spanischen Dollars	„	1793	0,0558	„
„ mexikanischen Dollars	„	1829	0,0434	„
„ englischen Schillingen	„	1816	0,4847	„
„ französischen 5-Francstücken	„	1852	0,4282	„

Ob die Quelle des Bleies in den amerikanischen Silbermünzen allein in dem zur Reduction des Chlorsilbers benutzten Zink zu suchen sei, ist nicht sicher zu entscheiden, obwohl der obige Gehalt mit dem Bleigehalt jenes Zinks übereinstimmt, da man weiss, wie viel Zink stets zur Zerlegung des Chlorsilbers angewendet wird. Es kann aber auch sowohl aus den Bleigefässen, in denen die Reduction geschieht, als auch aus der zur Ansäuerung verwendeten Schwefelsäure Blei entlehnt werden.

Woher das Blei in den anderen Silbermünzen stamme, lässt sich noch weniger angeben, da man über die Verarbeitung des Silbers nichts Sicheres weiss.

Die Methode zur Ausmittelung des Bleies war folgende: man löste die Münze in überschüssiger Salpetersäure, versetzte mit Ueberschuss von Ammoniak und machte wieder mit Salpetersäure sauer, fällte hierauf mit Salmiaklösung und verdampfte das Filtrat vom Chlorsilber sammt Waschwässern in einem Glaskolben zur Trockne, worin es bis zur Verjagung des Ammoniaknitrats geglüht wurde. Der Rückstand, bestehend aus salpetersaurem Kupferoxyd, salpetersaurem Bleioxyd und etwas Gold, wurde in wenig Salpetersäure gelöst und in einer Porcellanschale mit reiner Schwefelsäure verdampft und geglüht. Der Rückstand, mit viel Wasser auf einmal digerirt, gab sein Kupfersulfat ab und das rückständige Bleisulfat im Gemenge mit Gold wurde mit reinem zweifach-kohlensauren Natron digerirt, bis das Bleisulfat zersetzt war. Aus dem Filtrat fällte man die Schwefelsäure durch Barytsalz und berechnete daraus das entsprechende Blei.

Bei der Lösung der Silbermünzen in Salpetersäure blieb auch stets etwas schwarzer Rückstand von Schwefelsilber.

Anmerkung. Bei der Analyse eines sogenannten Albertusthalers (*Confoed. Belgic.* von 1764) erhielt ich einen nicht unbedeutenden schwarzen Rückstand, in Salpetersäure unlöslich; derselbe entwickelte vor dem Löthror beim Zusammenblasen auf Kohle Arsengeruch und gab eine blassgelbe Kugel von Silber und Gold, die von Salpetersäure nicht angegriffen wurde. Die Lösung, aus welcher das

Silber durch Salzsäure entfernt war, gab beim Verdampfen zu zwei Malen erhebliche Mengen schön krystallisirten Chlorbleies. W.

---

4) *Verseifung der Fette durch wasserfreie kohlensaure Salze.*

Wie Pelouze bei der Einwirkung der wasserfreien Oxyde der alkalischen Metalle auf Fette beobachtete, dass während der Verseifung das Glyceryloxyd sich theilweise in flüchtige Producte zersetzt, so hat Scheurer-Kestner dasselbe bei der Einwirkung der wasserfreien kohlensauren Erden und Alkalien auf Fette wahrgenommen (*Ann. de Chim. et Phys.* 3. *Sér. LX.*). Die Verseifung geht leicht bei etwa 260° vor sich unter Entwickelung von Kohlensäure und brennbaren Gasen.

Erhitzt man 22—25 Th. Soda mit 100 Th. Talg, so bläht sich die Masse sehr stark auf und nach einiger Zeit erhält man eine halbflüssige gelbliche Masse, die sich in Wasser ein wenig trübe löst und alle Eigenschaften der Natronseife besitzt.

Verseift man Talg mit etwa 18—20 p.C. kohlensaurem Kalk, so geschieht diess viel leichter als mit Soda, und die harte Kalkseife giebt an Wasser keine Spur Glycerin ab. Aether zieht daraus ein wenig ölige, nicht flüchtige Substanz aus, die in Säuren und Alkalien unlöslich ist.

Auf gleiche Weise verhalten sich die Carbonate des Baryts, Strontians und der Magnesia.

Das kohlensaure Bleioxyd bewirkt die Verseifung unter tumultuarischer Gasentwickelung.

Wenn hinreichend vorsichtig die Temperatur gemässigt ist, so zersetzt sich nur das Glyceryloxyd, denn man erhielt aus dem Talg bei Anwendung von Soda 94,8 und bei Anwendung von kohlensaurem Kalk 95,6 p.C. fette Säuren.

Die in verschiedenen Stadien der Operation entweichenden Gase bestanden aus 70—77 Vol. $\ddot{C}$ und 30—23 Vol. brennbaren Gasen. Letztere enthielten in einigen

ällen 45—50 p.C. Sumpfgas und 35—48 p.C. Wasserstoff, so durchschnittlich bestand das Gasgemenge aus

Kohlensäure	75,3
Sumpfgas	11,85
Wasserstoff	12,85.

Ausserdem fand sich stets ein wenig Acroleïn in dem estillationsproduct.

---

5) *Zusammensetzung verschiedener Sorten Weinstein.*

Bekanntlich ist eine fast constante Beimischung des hen Weinsteins weinsaurer Kalk und zwar in sehr wechlnden Mengen. Aber dass mancher Weinstein mehr daın enthält als an zweifach-weinsaurem Kali, ist eine eniger bekannte Thatsache. Inzwischen zeigt die nachehende Tabelle der Analysen, welche Scheurer-Kestner ıgestellt hat, dass es solche Weinsteine giebt, und ebenso, ss nur sehr selten einer von weinsteinsaurem Kali ganz ei ist.

Es enthielten in 100 Th.

	Zweifach-weinsaures Kali.	Weinsauren Kalk.
weisser Weinstein des Elsass	84,95	4,64
„ „ „ „	77,50	7,30
„ „ „ „	85,10	9,92
„ „ der Schweiz	85,05	7,75
„ „ „ „	73,50	18,38
„ „ aus Toscana	84,50	0
„ „ „ „	85,20	0
„ „ „ „	88,53	0
„ „ „ Ungarn	67,35	9,20
rother „ „ Burgund	32,10	46,25
„ „ „ Spanien	24,20	45,20

Ausserdem finden sich unter den Beimengungen des einsteins noch schwefelsaurer Kalk und weinsaure Magneı, letztere in ziemlich grossen Mengen.

Der weinsaure Kalk kommt im rohen Weinstein in hönen glänzenden und durchsichtigen Krystallen vor e wegen ihrer steten Farblosigkeit sogleich von den

immer gefärbten Weinsteinkrystallen zu unterscheiden sind. Auch aus salzsaurer Lösung scheidet er sich in schönen Krystallen aus und beide haben die Zusammensetzung: $C_8H_4Ca_2O_{12} + 8\dot{H}$. In fast allen sauren Salzen löst sich der weinsaure Kalk und daher kommt es, dass er in den Weinen sich in der Regel erst auf einer ziemlich dicken Kruste von Weinstein abzusetzen pflegt, insofern der ausgeschiedene Weinstein das Lösungsmittel für das Kalksalz war. Manchmal setzt er sich auch noch in dem auf Flaschen gezogenen Wein in kleinen durchsichtigen Krystallen ab. Bernsteinsäure findet man in den Weinsteinen nicht.

Die Methode der Analyse, deren der Verf. sich bediente, war folgende: Das zweifach-weinsaure Kali wurde durch titrirte Natronlauge ermittelt, der weinsaure Kalk aber durch Kochen mit kohlensaurem Natron zersetzt und das Kalkcarbonat mit titrirter Salpetersäure bestimmt. Um den weinsauren Kalk von den Eisen- und Magnesiasalzen zu befreien, macerirte man den gewogenen Weinstein zuerst mit Ammoniak, worin sich jene Verunreinigungen leicht lösen, und wusch dann den weinsauren Kalk so lange mit Wasser aus, bis das Ablaufende nicht mehr auf Barytsalz reagirt; auf diese Art wurde der schwefelsaure Kalk entfernt.

---

6) *Reinigung des Platins.*

Ein zweckmässiges Mittel zur Reinigung des Platins soll das Reiben mit Natriumamalgam sein.

Man reibt mittelst eines Tuches das Amalgam auf der schmutzigen Fläche des Metalls so lange, bis letztere glänzend erscheint, fügt Wasser hinzu und giesst das nun von den Flächen herabrinnende Quecksilber aus. Die Platinfläche erscheint überaus blank. (*Chem. News No.* 5 *p.* 286.)

XLII.
Mittheilungen aus dem Universitäts-Laboratorium zu Königsberg.

V. Untersuchungen über wolframsaure Salze und einige Wolframoxydverbindungen.

Von

Dr. C. Scheibler.

(Ausführlichere Mittheilung der in seiner *Dissertat. de Wolframiatibus, Regiom. 1861*, niedergelegten Thatsachen.)

Nachdem Berzelius*) die Sättigungscapacität und das Atomgewicht der Wolframsäure festgestellt, derselben die Formel WO_3 gegeben und mehrere Salze und Sulfoverbindungen derselben dargestellt und untersucht hatte, sind mehrere ausführlichere Arbeiten über wolframsaure Salze geliefert.

Anthon**) machte Untersuchungen über die Verbindungen der Wolframsäure mit Alkalien, Erden und Metalloxyden, die er als neutrale und zweifach-saure nach den Typen $\dot{R}\dddot{W}$ und $\dot{R}\dddot{W}_2$ unterschied. Die aus seinen Analysen sich ableitenden Zahlen stimmen jedoch sehr wenig mit den theoretisch berechneten überein, und die aufgestellten Formeln lassen für das neuerdings von Borch und Schneider ermittelte Atomgewicht keine Berechnung mehr zu.

Eine 1845 folgende Arbeit Magueritte's***) über Alkali-Wolframiate lehrte viele neue grösstentheils saure Salze von interessanten Eigenschaften kennen. Derselbe folgert aus seinen Analysen, dass die Wolframsäure ein-, zwei-, drei-, vier-, fünf- und sechsfach saure Salze bilden könne, und dass die Löslichkeit dieser Salze im Allge-

*) Berzelius, Schweigger's Journ. XVI, 476. — *Ann. Chim. Phys. XVII, 13.* — Pogg. Ann. IV, 147; VIII, 267.

**) Anthon, dies. Journ. VIII, 399; IX, 337.

***) Margueritte, dies. Journ. XXXV, 247.

meinen mit der Menge der darin vorhandenen Wolframsäure zunehme.

Im Jahre 1847 veröffentlichte Laurent*) im Anschlusse an seine frühere Arbeit über Silicate die Resultate einer Untersuchung über wolframsaure Salze, deren Details leider nicht mehr erschienen sind. Als Hauptergebniss dieser Arbeit führte dieser geistreiche Forscher die von ihm untersuchten Salze auf fünf verschiedene Typen zurück, in denen besondere Modificationen der Wolframsäure enthalten sein sollten, und die er, auf gewöhnliche Schreibweise bezogen, in folgender Art bezeichnete:

1. Typus: Wolframsäure, WHO_4.
2. „ Isowolframsäure, W_2HO_7.
3. „ Metawolframsäure, W_3HO_{10}.
4. „ Parawolframsäure, $W_4H_2O_{14}$.
5. „ Polywolframsäure, $W_6H_3O_{21}$.

Die Existenz ähnlicher, wenn auch in anderer Weise dargestellter Modificationen der Wolframsäure kündigte ferner Persoz**) an; nähere Angaben sind aber bisher nicht erschienen.

Die Abweichungen in den Angaben über die Wolframsalze, besonders aber die Behauptungen Laurent's gaben in neuerer Zeit Lotz***) Veranlassung, das Studium dieser Salze ebenfalls wieder aufzunehmen und gelangte derselbe zu dem Resultate, dass den Wolframsalzen eine ähnliche Zusammensetzung zukomme, wie den Molybdänsalzen nach Struve und Svanberg.

Rechnet man zu diesen nicht wenig zahlreichen Abhandlungen, die vorzugsweise auf das Studium der Alkaliverbindungen der Wolframsäure gerichtet sind, noch die neuerdings erschienene Arbeit Riche's†), die in ihren

---

*) Laurent, *Ann. de Chim. et de Phys. XXI, 54.* — Dies. Journ. XLII, 116.

**) Persoz, *Compt. rend. XXXIV, 135.* — Dies. Journ. LV, 352.

***) Lotz, Ann. d. Chem. u. Pharm. XCI, 49. — Dies. Journ. LXIII, 209.

†) A. Riche, *Ann. de Chim. et de Phys. (3.) L, 5.* — Jahresber. *für 1857.*

Resultaten ebenfalls wieder von allen früher erzielten erheblich abweicht, so muss es überraschen, dass nicht zwei derselben eine gleiche Deutung zulassen oder sich gegenseitig bestätigen. Die Verwirrung in den Angaben, sowie die Abweichungen in den Analysen sind mitunter so gross, dass es für einzelne Salze schwer hält, sie in den verschiedenen Abhandlungen als identische zu erkennen, und dass man geradezu versucht wird zu vermuthen, die bisher als einfach gehaltene Wolframsäure könne wohl ein Gemenge mehrerer sich ähnlich verhaltender metallischer Säuren sein, wie diess für die Tantalsäuregruppe durch Rose gezeigt wurde; eine Vermuthung, die durch die neuere Bestimmung des Atomgewichts [W=87] von Riche nur noch mehr bestärkt werden musste. Hat sich nun auch eine solche Vermuthung, wie ich später zeigen werde, als grundlos erwiesen, so bot doch der Gesammteindruck, den das eingehendere Studium der betreffenden Literatur hinterliess, Aufforderung genug, eine neue Untersuchung der Wolframsalze mit Berücksichtigung der verschiedenen aufgestellten Hypothesen zu unternehmen. Zu dem Ende nahm ich Veranlassung zu den vorliegenden Arbeiten, die im Jahre 1855 unter freundlicher Leitung des Herrn Prof. Dr. Werther zu Königsberg in dessen Laboratorium begonnen und seitdem mit geringen Unterbrechungen fortgeführt wurden.

Zunächst stellte ich mir folgende Fragen, durch deren Beantwortung ich den Grund zu ermitteln hoffte, der die bisherigen Angaben so sehr divergiren liess:

1) Sind die bisher benutzten analytischen Bestimmungsmethoden der Wolframsäure und die Trennungsmethoden derselben von den verschiedenen Basen fehlerfrei?

2) Ist die Wolframsäure eine einfacch Säure und nicht etwa ein Gemenge sich sehr ähnlich verhaltender metallischer Säuren?

3) Ist die allgemein angenommene Zusammensetzung der Wolframsäure, nach welcher diese auf 1 Atom Metall 3 Atome Sauerstoff enthält, die richtige?

4) Ist das Atomgewicht des Wolframs genau ermittelt? und

5) Sind die bisher untersuchten Wolframsalze homogen, oder waren oft gemengte Salze Gegenstand der Untersuchung?

Was die Beantwortung dieser Fragen anbelangt, so werde ich im Nachfolgenden den unter 1 und 4 gestellten besondere Abschnitte widmen, da sie eine ausführliche experimentelle Behandlung erforderten, auf die übrigen aber am Schlusse meiner Arbeit näher eingehen. So viel sei jedoch hier schon bemerkt, dass eine Aufklärung der vielfachen Widersprüche, die sich in den Arbeiten über die Wolframverbindungen vorfinden, durch die Lösung dieser Fragen allein nicht erzielt werden konnte. Dagegen glaube ich behaupten zu dürfen, dass meine specielleren Untersuchungen für die einzelnen Salze keine zweifelhafte Deutung zulassen, und dass insbesondere die von mir aufgefundene neue lösliche Modification der Wolframsäure besonders geeignet ist, das mitunter sonderbare Verhalten einiger Wolframsalze erklären und deren genaue Constitution feststellen zu helfen.

Indem ich nun an die Darlegung der gewonnenen Resultate gehe, werde ich zunächst die Methode ausführlich besprechen, welche benutzt wurde, um aus dem Wolframerze ein für die Darstellung aller übrigen Verbindungen erforderliches wolframsaures Natron zu gewinnen.

Ueber die Verarbeitung des Wolframerzes auf wolframsaure Salze.

Als Ausgangsmaterial für die Darstellung der nachfolgend beschriebenen Salze wurde Wolframerz von „Zinnwald“ verwendet, welches in einer Quantität von 50 Pfund zur Verarbeitung kam.

Um dieses Erz zu zerlegen hat man bisher vorzüglich zwei Methoden in Anwendung gebracht, nämlich: Aufschliessung des gepulverten Erzes durch Schmelzen mit Soda, und Abscheidung der Wolframsäure aus dem Erz durch Kochen mit Salzsäure unter Zusatz kleiner Mengen Salpetersäure.

Nachdem ich mich durch einige vorläufige Versuche von dem Werthe jeder dieser Methoden überzeugt hatte, wählte ich die erste, die mir besonders geeignet erschien, um grössere Mengen des Erzes zu verarbeiten, und zwar wurde wie folgt verfahren:

Das von der Gangart gut befreite Erz wurde durch Zerstampfen in einem grösseren gusseisernen Mörser möglichst fein gepulvert, dann gesiebt und mit dem dritten Theile seines Gewichts reiner wasserfreier Soda innig gemengt und geschmolzen. Das Schmelzen geschah in grossen gusseisernen Tiegeln, die mit der Mischung ganz angefüllt und der vollen Hitze eines guten Windofens etwa 1½ bis 2 Stunden lang ausgesetzt wurden. Die Masse sintert und backt anfangs, ohne Schäumen durch entweichende Kohlensäure zu zeigen, zusammen, und der geschmolzene breiige Tiegelinhalt lässt sich nach vollendeter Einwirkung, so lange er noch glühend ist, mittelst eines eisernen Spatels durch Ausscharren leicht auf ein Eisenblech bringen, während er im erkalteten Zustande nur mit grosser Mühe aus dem Tiegel zu entfernen ist. Eine grössere Menge Soda anzuwenden, wie die bisherigen Vorschriften verlangen, fand ich nicht allein nutzlos und die fernere Behandlung erschwerend, sondern auch wegen stattfindenden starken Schäumens und Aufkochens der schmelzenden Masse sehr lästig, wogegen bei Innehaltung obiger Mischungsverhältnisse die Tiegel ganz angefüllt werden können, ohne dass ein Uebersteigen zu befürchten steht.

Die so erhaltene Schmelze wurde hierauf gröblich zerstossen, wiederholt und längere Zeit in einem eisernen Kessel über freiem Feuer mit Wasser ausgekocht und die Lösung jedesmal durch Decantation vom Ungelösten*) getrennt.

---

*) Dieses Ungelöste, aus unverändertem Wolfram und abgeschiedenen Oxyden des Eisens und Mangans bestehend, wurde zur Entfernung der letzteren mit Salzsäure behandelt und ausgewaschen; der getrocknete Rückstand aber neuerdings mit Soda aufgeschlossen. Der bei dieser zweiten Aufschliessung bleibende Rückstand enthält alle Niobsäure des Minerals und wurde Behufs Gewinnung derselben aufgehoben.

Die vereinigten und filtrirten Lösungen, welche eine stark alkalische Reaction zeigten, jedoch nur wenig überschüssiges kohlensaures Natron enthielten, wurden mässig eingedampft und kochend unter Umrühren so lange mit Salzsäure in kleinen Antheilen versetzt, bis die Flüssigkeit nur noch schwach alkalisch reagirte. Die hierbei durch Einwirkung der Salzsäure sich ausscheidenden käsigen Massen von weissem oder grünlich gelbem Wolframsäurehydrat lösen sich beim Umrühren um so rascher wieder auf, je alkalischer die Lösung ist. Die abgesättigte nur noch schwach alkalische Salzlösung wurde vom Feuer entfernt und noch heiss filtrirt; sie lieferte nach dem Erkalten eine reichliche Krystallisation von wolframsaurem Natron, die sich jedoch erst nach einigen Tagen vollendete. Die dunkelgefärbte Mutterlauge gab nach weiterem Eindampfen eine neue Menge derselben Krystalle, und die hierbei resultirende Mutterlauge wurde bei Seite gestellt.

Die erhaltenen Krystalle wurden wiederholt aus Wasser umkrystallisirt und das so gewonnene reine Natronsalz, von welchem ich, beiläufig gesagt, 35 Pfund erhielt, und das ich nach der Formel $\dot{Na}_3\dddot{W}_7 + 16$ aq. zusammengesetzt fand, bildete den Ausgangspunkt für die Darstellung fast aller übrigen Wolframsalze.

Die reineren Mutterlaugen, von der letzten Umkrystallisation des Salzes, wurden zur Gewinnung der darin vorhandenen Wolframsäure kochendheiss mit einer Lösung von Chlorcalcium versetzt, der Niederschlag von wolframsaurer Kalkerde vollständig ausgewaschen (zuletzt mit Kalkwasser, weil er sonst leicht milchig durchs Filter geht) und schliesslich durch lange anhaltendes Kochen mit einer in grossem Ueberschusse vorhandenen Quantität Salzsäure zersetzt. Den Kalk hierdurch völlig in Lösung zu bringen gelingt nur schwierig, wesshalb die gebildete Chlorcalciumlösung mehrmals abgegossen und durch frische Salzsäure ersetzt werden musste. Schliesslich wurde dann das abgeschiedene gelbe Hydrat der Wolframsäure durch Decantation ausgewaschen, die letzten von aufgeschlemmter Wolframsäure milchigtrüben Waschwasser je-

doch besonders aufgehoben, aus welchen durch Zusatz einer gewissen Quantität Salzsäure die suspendirte Wolframsäure niedergeschlagen werden konnte.

Das Wolframsäurehydrat wurde unter Wasser aufbewahrt und diente zur Darstellung der Ammoniaksalze, sowie namentlich des metawolframsauren Natrons.

Versuche zur Prüfung der Trennungsmethoden der Wolframsäure von Alkalien.

Wie schon oben bemerkt, musste es, bevor an die eigentliche Untersuchung der wolframsauren Salze gegangen wurde, von ganz besonderer Wichtigkeit erscheinen, den Werth der verschiedenen seither benutzten Trennungsmethoden der Wolframsäure von den Basen (insbesondere von den Alkalien) einer sorgfältigen Prüfung zu unterwerfen.

Es sind hauptsächlich folgende drei Methoden zu unterscheiden:

1) Aeltere schon von Scheele benutzte Methode; anwendbar bei allen Verbindungen der Wolframsäure. Nach derselben behandelt man das gelöste oder fein gepulverte Salz mit einem Ueberschusse von Salz- oder Salpetersäure, dampft zur Trockne, übergiesst den Rückstand mit Wasser und trennt das entstandene chlorwasserstoffsaure oder salpetersaure Salz von der ausgeschiedenen Wolframsäure durch Filtration.

2) Methode von Berzelius; nur anwendbar bei löslichen Wolframiaten. Man versetzt das in Wasser gelöste Salz mit salpetersaurem Quecksilberoxydul, wodurch ein Niederschlag von wolframsaurem Quecksilberoxydul entsteht, der nach dem Auswaschen, Trocknen und Glühen die Wolframsäure hinterlässt, während die abgeschiedene Base aus dem Filtrate bestimmt wird.

3) Methode von Margueritte; nur bei den Alkalisalzen der Wolframsäure zu benutzen. Man vermischt die Salzlösung mit verdünnter Schwefelsäure im Ueberschusse, verdampft auf dem Wasserbade und glüht zuletzt schwach bis zur Verjagung der überschüssig zugesetzten Schwefelsäure. Der Rückstand hinterlässt alsdann bei der Be-

[redacted]

handlung mit Wasser die Wolframsäure, welche von der entstandenen Lösung des zweifach-schwefelsauren Alkalis durch Filtration zu trennen ist.

Zur Prüfung der Genauigkeit jeder dieser Methoden, die ich in der Folge kurz als die nach Scheele, Berzelius oder Margueritte bezeichnen werde, wurden folgende Versuche angestellt:

3,2160 Grm. sehr reine Wolframsäure, aus einem schön krystallisirten Ammoniaksalze durch Glühen erhalten, wurden mit Hülfe von kaustischer Natronlauge in heissem Wasser gelöst, die Lösung in ein 100 C.C.-Kölbchen gebracht, der grössere Ueberschuss des freien Natrons durch Zusatz von Salpetersäure in der Wärme abgestumpft und das erkaltete Kölbchen schliesslich bis zur Marke mit Wasser angefüllt und gut umgeschüttelt. Je 10 C.C. dieser Lösung enthielten demnach 0,3216 Grm. Wolframsäure. Die directen Bestimmungen lieferten folgende Mengen Wolframsäure:

Angewandte Lösung, C.C.	Analysirt nach d. Methode von:	Gefundene Wolframsäure.	Berechnete Wolframsäure.
10	Scheele.	0,3209	0,3216
20	"	0,6416	0,6432
10	Berzelius.	0,3214	0,3216
10	"	0,3211	—
10	Margueritte.	0,3210	—
20	"	0,6420	0,6432

Ganz ähnliche Resultate wurden bei der Untersuchung des wolframsauren Natrons [$\dot{Na}_3\dddot{W}_7 + 16$ aq.] nach diesen Methoden erzielt; die erhaltenen Zahlenwerthe finden sich weiter unten bei den Analysen dieses Salzes zusammengestellt.

Nachdem mir die Isolirung der Metawolframsäure, die in sehr grosser Reinheit dargestellt werden kann, gelungen war, stellte ich zur Prüfung obiger drei Methoden nochmals einen Versuch an. 40 C.C. einer reinen Lösung von Metawolframsäure (s. d.), entsprechend 1,6176 Grm. wasserfreie Wolframsäure, da 10 C.C. derselben Säurelösung einen Glührückstand von 0,4044 Grm. ergaben, wurden in ein 50 C.C.-Kölbchen gebracht, mit einer unbekannten Menge kaustischer Natronlauge stark übersättigt und das

Kölbchen bis zur Marke angefüllt. Der Darstellung gemäss mussten je 10 C.C. dieser Lösung von wolframsaurem Natron 0,3235 Grm. Wolframsäure enthalten. Gefunden wurden in je 10 C.C.:

nach der Scheele'schen	Methode	0,3223 Grm.
„ „ Berzelius'schen	„	0,3228 „
„ „ Margueritte'schen	„	0,3227 „

Die Versuche beweisen, dass nach jeder der drei Methoden sehr genaue Resultate erzielt werden, so zwar, dass die Berzelius'sche die grösste Schärfe besitzt, während die beiden übrigen einen an sich gleichen aber geringeren Werth zu beanspruchen haben.

Zur Erlangung genauer Resultate mittelst dieser Methoden ist es aber durchaus erforderlich, gewisse Bedingungen zu erfüllen, und zwar:

1) bei der Methode Scheele's: Das gelöste oder gepulverte Salz ist wiederholt mit einer überschüssigen Quantität Salzsäure zu bekandeln, diese jedesmal völlig zu verdampfen bis zur Trockniss des Rückstandes, indem man letzteren einige Zeit in einem Luftbade bei etwa 110 bis 120° C. erhält. Die gebildeten zusammengebackenen Klümpchen sind hierbei jedesmal sorgfältig zu zerkleinern, bevor man mit neuer Salzsäure behandelt; kurz, man verfährt genau wie bei Abscheidung der Kieselsäure aus ihren Lösungen. Die abgeschiedene Wolframsäure wird mittelst Decantation durch ein Filter ausgewaschen und um das milchige Durchlaufen der Säure zu verhindern, bewirkt man das Auswaschen mit Salmiak haltigem oder besser mit Salzsäure haltigem Wasser.

2) Bei der Methode von Berzelius bleibt nur zu erwähnen, dass man nach der Fällung des wolframsauren Quecksilberoxyduls der Flüssigkeit einige Tropfen Ammoniak zuzusetzen hat, bis der weisse Niederschlag von braunschwarzer Farbe erscheint, und dass derselbe auf dem Filter mit Wasser, welchem einige Tropfen salpetersaures Quecksilberoxydul zugefügt wurden, auszuwaschen ist.

3) Bei der Methode Margueritte's. Der Ueberschuss der zur Zersetzung angewandten Schwefelsäure ist

[redacted]

bei möglichst niedrig gehaltener Glühhitze zu verjagen, weil sonst eine partielle Rückbildung des ursprünglichen Wolframsalzes unter Austreibung von Schwefelsäure erfolgt. Das Auswaschen der abgeschiedenen Wolframsäure bewirkt man am besten mit Schwefelsäure haltigem Wasser, indem man wiederholt durch ein Filter decantirt. Zuletzt durchfeuchtet man die Wolframsäure mit wenigen Tropfen Salpetersäure, trocknet und glüht, wobei man das Filtrat für sich einäschert. Die nach diesem Verfahren abgeschiedene Wolframsäure nimmt beim Glühen durch geringe Desoxydation leicht eine grünlichblaue Farbe an, ein Umstand, der aber fast ohne Einfluss auf das Resultat der Wägung ist, und nach meinem Dafürhalten hauptsächlich in dem Aggregatzustande der Säure seinen Grund hat.

Es bleibt nun noch zu bemerken, dass die von der Wolframsäure nach der einen oder anderen Methode getrennte Base nach der Wägung stets auf einen Gehalt an Wolframsäure zu prüfen ist, welchen man am leichtesten daran erkennt, dass in der angesäuerten Lösung der Base metallisches Zink eine Blaufärbung hervorruft. Für die nachfolgenden Analysen wählte ich meist die Methode Margueritte's, auch bisweilen die Scheele's; die Fällungsmethode mit salpetersaurem Quecksilberoxydul dagegen wurde wegen der Giftigkeit der beim Glühen entweichenden Dämpfe nur bei wenigen Analysen angewandt. Die Zersetzung der Wolframsalze nach der Scheele'schen oder Margueritte'schen Methode geschah fast immer in Platingefässen, die dann auch zur Wägung der Wolframsäure dienten.

Allgemeine Eintheilung der wolframsauren Salze.

Zufolge der bis heute gemachten Erfahrungen über die Eigenschaften der Wolframsäure muss diese als in zwei wesentlich von einander unterschiedenen Modificationen auftretend angenommen werden, und zwar als:

eine in Wasser unlösliche Wolframsäure (gewöhnliche Wolframsäure), und

eine in Wasser lösliche Wolframsäure (Metawolframsäure).

Hiernach hat man nun auch zwei besondere Gruppen von Salzen, nämlich:

I. Wolframsaure Salze, die unlösliche Modification enthaltend, und

II. Metawolframsaure Salze, die lösliche Modification enthaltend.

Dieser Eintheilung gemäss werde ich die von mir dargestellten und untersuchten Salze näher beschreiben.

I. Wolframsaure Salze.

Die zu dieser Gruppe gehörigen, seit längerer Zeit bekannten, wiederholt untersuchten und beschriebenen wolframsauren Salze sind zum Theil in Wasser löslich (resp. schwerlöslich) zum Theil darin unlöslich. Zu den löslichen oder schwerlöslichen zählen nur die mit alkalischer Basis, während die durch doppelte Zersetzung darstellbaren Salze der Erden und Metalloxyde unlösliche amorphe oder krystallische Niederschläge bilden.

Die löslichen Alkalisalze reagiren je nach der Quantität vorhandener Basis entweder alkalisch oder neutral und werden bekanntlich auf nassem oder trocknem Wege durch Behandeln der ätzenden oder kohlensauren Alkalien mit Wolframsäure, Wolframsäurehydrat oder auch direct aus gepulvertem Wolframerz dargestellt. Es ist ein charakteristisches Merkmal für die Salze dieser Gruppe, dass sie sämmtlich durch Behandeln mit einer stärkeren mineralischen (Phosphorsäure ausgenommen) oder organischen Säure unter Abscheidung eines gelben pulverigen oder weissen käsigen Wolframsäurehydrats, je nachdem man in der Wärme oder Kälte operirt, zerlegt werden.

In Betreff der chemischen Constitution dieser Salze sind die Angaben sehr von einander abweichend. Nach Berzelius, Anthon, Margueritte u. A. m., sowie nach den neuerdings von Riche gemachten Angaben würde man einfach-(alkalisch-reagirende) und zweifach-(neutral-reagirende) wolframsaure Salze zu unterscheiden haben, während nach Laurent innerhalb dieser Gruppe mehrere besondere Wolframsäuremodificationen, die com-

plicirt zusammengesetzte Salze liefern, vorauszusetzen sind. Lotz betrachtet diese Salze als ähnlich zusammengesetzt mit den von Svanberg und Struve beschriebenen Molybdänsäuresalzen; von den löslichen Alkalisalzen untersuchte er jedoch nur die Ammoniakverbindung.

Was nun die Resultate meiner Untersuchungen anbetrifft, so glaube ich als unzweifelhaft behaupten zu dürfen, dass die früher als zweifach-saure Salze bezeichneten Verbindungen die allgemeine Formel:

$$\dot{R}_3\dddot{W}_7 + x \text{ aq.}$$

besitzen, welche vielleicht richtiger durch

$$\dot{R}_2\dddot{W}_3 + \dot{R}\dddot{W}_4 + x \text{ aq.}$$

wiederzugeben ist.

Die von mir untersuchten Salze sind:

1) Natronsalze.

a) *Wolframsaures Natron*, $\dot{N}a_3\dddot{W}_7 + 16$ aq.

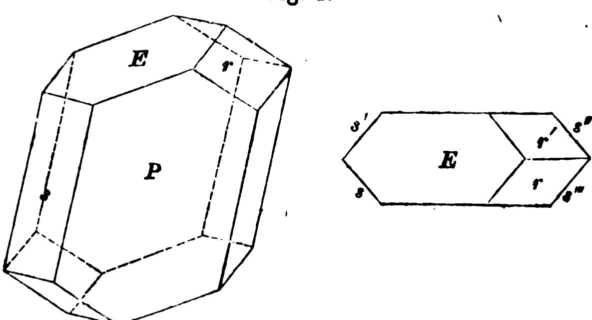
Dieses Salz, welches, wie schon bemerkt, zweckmässig als Ausgangspunkt für die Darstellung aller übrigen und insbesondere auch der metawolframsauren benutzt wird und dessen Gewinnung aus dem Wolframerze im Vorhergehenden gezeigt wurde, ist nach 3 bis 4maligem Umkrystallisiren völlig rein. (Eine grössere Quantität des Salzes, welche durch fractionirte Krystallisation in 16 verschiedene Anschüsse zerlegt wurde, lieferte den Beweis für die Reinheit und Homogenität desselben, da die erhaltenen einzelnen Partien bei der Analyse eine durchaus gleiche Zusammensetzung zeigten.)

Das Salz bildet schöne grosse emailweissglänzende Krystalle, die am schönsten durch allmähliche Verdunstung ihrer concentrirten Lösung bei gewöhnlicher Lufttemperatur erhalten werden. Diese Krystalle gehören dem monoklinoëdrischen Systeme an, besitzen die nebengezeichnete Form (Fig. 1) und lieferten im Mittel von 10 Messungen*) an verschiedenen Krystallen folgende Winkelwerthe:

*) Das hierzu benutzte Goniometer gestattete eine Ablesung bis auf 2 Minuten.

$E : P$	$= 92^{\circ}\ 45'$.	$s : s'$	$= 130^{\circ}\ 50'$.
$E : s$	$= 117^{\circ}\ 46'$.	$r : r'$	$= 105^{\circ}\ 12'$.
$E : s'$	$= 117^{\circ}\ 30'$.	$r : s'''$	$= 129^{\circ}\ 39'$.
$E : r$	$= 112^{\circ}\ 42'$.	$r' : s''$	$= 132^{\circ}\ 22'$.
$E : r'$	$= 109^{\circ}\ 30'$.	$P' : r'$	$= 117^{\circ}\ 20'$.

Fig. 1.



Die Fläche *r*, sowie die derselben gegenüberliegende untere Fläche, zeigen starke Streifung, wesshalb die an denselben gemachten Messungen nur als annähernde betrachtet werden dürfen.

Das Salz ist an gewöhnlicher Luft beständig, verwittert aber an trockner; über Schwefelsäure stehend verlor es nach acht Tagen $\frac{3}{4}$ (oder 9 p.C.) seines gesammten Krystallwassers. Lange Zeit bei 100° C. getrocknet verliert es ungefähr 11 p.C. oder 12 Atome Wasser. Durch anhaltendes Erhitzen im Luftbade bei etwa 300° C. lässt es sich fast vollkommen entwässern und ist dann immer noch im Wasser leicht löslich. Glüht man es aber, so schmilzt es zu einer in der Hitze gelblichen Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer emailweissen krystallinischstrahligen Masse erstarrt, die nur noch zum Theil von Wasser gelöst wird. Das für sich neutral reagirende Salz hat hierbei eine tiefgehende Veränderung erlitten, darstellbar durch die Gleichung:

$$\dot{Na}_3\dddot{W}_7 = \dot{Na}_2\dddot{W}_3 + \dot{Na}\dddot{W}_4,$$

d. h. es zerlegt sich beim Schmelzen in zwei neue durch Wasser trennbare Verbindungen, nämlich in ein lösliches alkalisch reagirendes Salz ($\dot{Na}_2\dddot{W}_3$) und in ein unlösliches blättrig oder schuppig krystallisirendes wasserfreies Salz

[redacted]

$(\dot{Na}\dddot{W}_4)$, deren Analysen unter c und d (w. unten) gegeben sind. Diese Spaltung des Salzes documentirt sich auch noch durch die Art und Weise wie das geschmolzene Salz erstarrt. Lässt man nämlich die Erkaltung des geschmolzenen Salzes bei allmählich verminderter Hitze langsam vor sich gehen, so bilden sich zunächst lange dünne Nadeln in der Flüssigkeit, während der dazwischen verbleibende flüssige Theil erst viel später zu schuppen- oder plattenförmigen Tafeln erstarrt.

Das Salz ist ziemlich leicht löslich in Wasser und zwar lösen: 100 Th. Wasser bei 100° C. 414,73 Th. krystall. Salz,
100 „ „ „ 0° „ 45,04 „ „ „
oder es erfordert:
1 Th. Salz zu seiner Lösung 0,24 Th. Wasser von 100° C. u.
1 „ „ „ „ „ 2,22 „ „ „ 0° „

Das spec. Gew. der bei 0° C. gesättigten Lösung wurde zu 1,3159 für 0° gefunden.

Das spec. Gew. des krystallisirten Salzes bestimmte ich in Benzin *) zu 3,9869 bei 14° C.; das des durch Glühen geschmolzenen wasserfreien zu 5,4983 bei derselben Temp.

Zu den Resultaten, die das Salz bei den Analysen lieferte, übergehend, werde ich aus der grossen Zahl derer, die ich nach den verschiedensten Methoden mit völlig gleichen Erfolgen anstellte, nur einige wenige herausgreifen; wobei ich bemerke, dass die unter α aufgeführten Analysen in der Absicht unternommen wurden, um die Genauigkeit der oben erwähnten drei Untersuchungsmethoden festzustellen. Zu den Analysen wurden nur an gewöhnlicher Luft getrocknete Salze, die durch acht- bis fünfzehnmalige Krystallisation gereinigt waren, verwendet.

α) 9,7720 Grm. des Natronsalzes wurden in Wasser gelöst und die Lösung genau auf 100 C.C. verdünnt; je 10 C.C. entsprechen demnach 0,9772 Grm. Salz.

20 C.C. dieser Lösung (= 1,9544 Grm. Salz) hinterliessen nach dem Abdampfen und Glühen einen Rückstand von 1,6802 Grm., woraus sich der Wassergehalt des Salzes 0,2742 Grm. oder 14,030 p.C. berechnet.

*) Nach der von Schiff (Ann. d. Chem. u. Pharm. CVII, 59 und dies. Journ. LXXV, 380) gegebenen Methode.

10 C.C. der Lösung lieferten nach der Scheele'schen Methode 0,7556 Grm. oder 77,323 p.C. Wolframsäure, und im Filtrate 0,1595 Grm. Chlornatrium, entsprechend 0,084522 Grm., d. i. 8,649 p.C. Natron.

10 C.C. nach der Berzelius'schen Methode behandelt gaben 0,7557 Grm. oder 77,333 p.C. $\dddot{W}$ und 0,1936 Grm. schwefelsaures Natron, welche entsprechend sind mit 0,08453 Grm. oder 8,650 p.C. Natron.

10 C.C. lieferten nach der Methode von Margueritte 0,7552 Grm. $\dddot{W}$ und 0,1924 Grm. $\dot{Na}\dddot{S}$. Hieraus berechnen sich 77,282 p.C. $\dddot{W}$ und 8,596 p.C. Natron.

β) 2,4357 Grm. gaben 1,8857 Grm. = 77,419 p.C. $\dddot{W}$ und 0,2400 Grm. Chlornatrium, d. h. 8,604 p.C. Natron (Scheele's Methode).

3,7934 ergaben einen Wassergehalt von 0,5338 Grm. oder 14,072 p.C.

1,6703 ergaben einen Wassergehalt von 0,2345 Grm. oder 14,039 p.C.

γ) 1,7210 Grm. Salz lieferten nach der Berzelius'schen Methode 1,3312 Grm. = 77,351 p.C. Wolframsäure und 0,3402 Grm. schwefelsaures Natron oder 8,631 p.C. Natron.

1,9900 Grm. desselben Salzes verloren beim Trocknen und Glühen 0,2790 Grm. = 14,020 p.C. Wasser.

δ) 1,5968 Grm. Salz lieferten nach der Methode von Margueritte 1,2334 Grm. oder 77,242 p.C. Wolframsäure und 0,3020 Grm. schwefelsaures Natron, entsprechend 8,258 p.C. Natron.

3,3208 Grm. Salz ergaben einen Glühverlust von 0,4657 Grm. = 14,024 p.C.

2,7054 Grm. Salz ergaben einen Glühverlust von 0,3794 Grm. = 14,024 p.C.

2,5489 Grm. Salz ergaben einen Glühverlust von 0,3586 Grm. = 14,068 p.C.

1,5792 Grm. Salz verloren anhaltend bei 100° C. getrocknet 0,1829 Grm. (11,582 p.C.), hierauf bei 150° getrocknet noch 0,0127 Grm. (0,804 p.C.) und schliesslich beim Glühen abermals 0,0262 Grm. (1,659 p.C.) Wasser, im Ganzen also 0,2218 Grm. (14,045 p.C.).

Schliesslich mag noch eine Analyse hier Platz finden, die ich nach einer besonderen Methode anstellte.

ε) 2,3309 Grm. Salz mit einer schwach sauren Lösung von schwefelsaurem Chinin versetzt gaben einen voluminösen flockigen Niederschlag von wolframsaurem Chinin, und das Filtrat hiervon lieferte nach dem Zerstören des überschüssig zugesetzten Chinin (durch Glühen) 0,4621 Grm. wolframsäurefreies schwefelsaures Natron, woraus sich 8,659 p.C. Natron berechnen *).

Die gefundene Zusammensetzung des Salzes in 100 Theilen ist demnach:

	α.			β.			γ.	δ.				ε.	Mittel.
Wolframsäure	77,323	77,333	77,282	77,419	—	—	77,351	77,242	—	—	—	—	77,325
Natron**)	8,649	8,650	8,596	8,604	—	—	8,631	(8,258)	—	—	—	8,659	8,632
Wasser	14,030	14,030	14,030	—	14,072	14,039	14,020	14,024	14,024	14,068	14,045	—	14,040
	100,002	100,013	99,908										99,997

*) Die Methode ist nicht empfehlenswerth, da der Niederschlag von wolframsaurem Chinin, keineswegs, wie ich hoffte, beim Glühen unter Luftzutritt reine Wolframsäure, sondern nur ein tief blau gefärbtes Wolframoxyd hinterliess, welches auch beim Behandeln mit Salpetersäure nicht oxydirt werden konnte.

**) Ich habe mich wiederholt davon überzeugt, dass das analysirte Salz kein Kali enthielt, indem ich die Reinheit des bei den Analysen erhaltenen Chlornatriums und schwefelsauren Natrons durch eine Chlor- resp. Schwefelsäurebestimmung nachwies.

Die gefundenen Zahlen stimmen mit den aus der Formel des Salzes berechneten ziemlich gut überein, bis auf den Wassergehalt, der constant zu hoch gefunden wurde. Die oben gegebene Formel $\dot{N}a_3\dddot{W}_7 + 16$ aq. verlangt nämlich:

		Berechnet.		Gefunden.
Wolframsäure	7 At.	812	77,407	77,325
Natron	3 „	93	8,866	8,632
Wasser	16 „	144	13,727	14,040
		1049	100,000	

Mit Bezug auf den gefundenen Wassergehalt giebt zwar die Formel $\dot{N}a_3\dddot{W}_7 + 16\frac{1}{2}$ aq., welche 14,096 p.C. Wasser verlangt, eine bessere Uebereinstimmung, dann ist aber die Differenz zwischen dem gefundenen (77,325) und berechneten (77,076) Gehalte an Wolframsäure in demselben Grade grösser geworden.

L a u r e n t, der das Salz ebenfalls untersuchte und zu seinen Parawolframiaten zählte, giebt demselben die complicirte Formel $\dot{N}a_5\dddot{W}_{12} + 28$ aq. (oder $W_4O_{14}N^{1}{}_{3}^{o}H_{\frac{3}{3}} + 9$ aq. nach seiner Schreibweise), welche in der That überraschend genau mit meinen Analysen übereinstimmt, denn:

			Berechnet.		Gefunden.
5 At.	$\dot{N}a$	=	155	8,616	8,632
12 „	$\dddot{W}$	=	1392	77,376	77,325
28 „	aq.	=	252	14,008	14,040
			1799	100,000	

Trotz dieser grossen Uebereinstimmung kann ich mich nicht entschliessen L a u r e n t's Formel zu adoptiren, um so weniger, da die Analysen der übrigen Salze dieser Gruppe ($\dot{K}$-, $\dot{N}H_4$- und $\dot{L}i$-Salz) sich ebenfalls sehr gut der allgemeinen Formel $\dot{R}_3\dddot{W}_7 + x$ aq. anpassen lassen. Der Ueberschuss des Wassergehaltes rührt augenscheinlich davon her, dass die Temperatur, bei welcher das Natronsalz auskrystallisirt, einen gewissen Einfluss auf den Wassergehalt desselben ausübt. Lässt man nämlich das Salz aus seiner Lösung bei etwas über 30° C. auskrystallisiren, so findet man bei übrigens gleicher Krystallform stets einen etwas kleineren Wassergehalt, der nun der Formel

$\dot{N}a_3 \dddot{W}_7 + 16$ aq. genau entspricht. Diess zeigen die Analysen:

α) 1,8565 Grm. eines über 30° C. krystallisirten Salzes verloren nach dem Trocknen und Glühen 0,2251 Grm. = 13,741 p.C. Wasser.

β) 1,5628 Grm. eines Salzes von anderer Bereitung lieferten ebenso 0,2132 Grm. = 13,642 p.C. Wasser.

γ) 1,9140 Grm. desselben Salzes nach Margueritte's Methode zerlegt lieferten 1,4871 Grm. Wolframsäure und 0,3776 Grm. schwefelsaures Natron. Daraus berechnen sich 77,696 p.C. $\dddot{W}$ und 8,614 p.C. Natron.

	Theorie.	Gefunden.		
		α.	β.	γ.
Natron	8,866	—	—	8,614
Wolframsäure	77,407	—	—	77,696
Wasser	13,727	13,741	13,642	—
	100,000			

Es hat demnach den Anschein, als wenn das in der Kälte krystallisirte Salz eine geringe Wassermenge (0,25 p.C.) mechanisch einzuschliessen vermöge, eine Erscheinung, die bekanntlich auch bei vielen anderen Salzen auftritt.

b) *Wolframsaures Natron*, $\dot{N}a_3 \dddot{W}_7 + 14$ aq. (bei 100° C. krystallisirt.)

Bringt man eine gesättigte Lösung des vorigen Salzes durch Verdampfung auf dem Wasserbade bei einer zwischen 80 und 100° C. liegenden Temperatur zur Krystallisation, so erhält man ein Salz mit geringerem Wassergehalte und von anderer Krystallform, das aber in dem übrigen Verhalten mit dem vorigen übereinstimmt.

Es wurde nur der Wassergehalt des Salzes durch Trocknen und Glühen bestimmt, wobei folgende Resultate erzielt wurden.

1,4483 Grm. verloren 0,1754 Grm. oder 12,111 p.C. Wasser.

1,3280 Grm. verloren 0,1600 Grm. oder 12,046 p.C. Wasser.

Die Formel $\dot{N}a_3 \dddot{W}_7 + 14$ aq. verlangt 12,221 p.C. Wasser.

c) *Natronsalz*, $\dot{N}a\dddot{W}_4$.

Wie schon früher bemerkt, zerlegt sich das Natron- lz $\dot{N}a_6\dddot{W}_7$ beim Glühen in zwei andere Salze $\dot{N}a_2\dddot{W}_3$ und a$\dddot{W}_4$. Letzteres erhält man in dünnen perlmutterglän- nden Schüppchen, wenn man das geschmolzene Salzge- enge gröblich pulvert, wiederholt mit Wasser längere Zeit der Wärme behandelt und das Ungelöste schliesslich)filtrirt und auswäscht. Dieses Salz ist vollkommen in 'asser unlöslich, wasserfrei und in mässiger Hitze un- :hmelzbar. In sehr starker Hitze sintert es zu einer halb- eschmolzenen Masse zusammen, und indem sich ein in :chtwinkligen Blättchen oder Würfeln krystallisirter tief- augrün gefärbter Körper (wolframsaures Wolframoxyd?) isscheidet, findet in Folge dieser partiellen Desoxydation n geringer Gewichtsverlust (gef. 0,08 p.C.) statt.

Bei der Analyse dieser Verbindung wurden folgende esultate erhalten:

0,9704 Grm. nach der Scheele'schen Methode be- ındelt gaben 0,9048 Grm. oder 93,240 p.C. Wolframsäure.

1,3854 Grm. von einer anderen Bereitung gaben nach :r Methode Margueritte's 1,3017 Grm. Wolframsäure ıd 0,1952 Grm. schwefelsaures Natron, woraus sich be- ıglich 93,958 p.C. $\dddot{W}$ und 6,152 p.C. Natron berechnen.

		Berechnet.	Gefunden.	
$\dot{N}a$ =	31	6,263	—	6,152
$4\dddot{W}$ =	464	93,737	93,240	93,958
	495	100,000		100,110

d) *Natronsalz*, $\dot{N}a_2\dddot{W}_3 + 7$ aq.?

Verdunstet man das bei der Darstellung des vorigen ılzes erhaltene Filtrat, so krystallisirt zunächst eine ge- isse Menge des ursprünglich angewandten Natronsalzes 'a$_6\dddot{W}_7 + 16$ aq.) (hervorgegangen durch allmähliche Wie- :rvereinigung der Spaltungsproducte beim Kochen: $a_2\dddot{W}_3 + \dot{N}a\dddot{W}_4 = \dot{N}a_3\dddot{W}_7$) heraus, und die davon getrennte ıuge giebt beim weiteren Verdampfen ein stark efflores- rendes Salz in unansehnlichen blumenkohlartigen Massen.

Das Salz ist leicht löslich in Wasser; die Auflösung besitzt eine stark alkalische Reaction. Es schmilzt schon in schwacher Glühhitze und erstarrt zu einer nur wenig krystallinischen Masse von porcellanartigem Ansehen. Da das Salz nur sehr unvollkommen zu reinigen ist, so wurden bei der Analyse Zahlen erhalten, die nur annähend der obigen Formel entsprechen. Es lieferten nämlich:

1,1924 Grm. beim Glühen einen Gewichtsverlust von 0,1556 Grm. = 13,049 p.C. Wasser.

0,8507 Grm. nach der Marguerittes'chen Methode behandelt gaben 0,6052 Grm. oder 71,142 p.C. Wolframsäure.

Die Formel $\dot{Na}_2\dddot{W}_3 + 7$ aq. verlangt:

		Berechnet.		Gefunden.	
$2\dot{Na}$	= 62	13,108		—	—
$3\dddot{W}$	= 348	73,573		—	71,142
7 aq.	= 63	13,319		13,049	—
	473	100,000			

2) Kalisalz, $\dot{K}_3\dddot{W}_7 + 6$ aq.

Wird eine kochende Lösung von kohlensaurem Kali mit einer überschüssigen Menge von Wolframsäurehydrat, welches man in kleinen Quantitäten einträgt, behandelt, so resultirt nach Austreibung der Kohlensäure eine Flüssigkeit, die nach dem Filtriren sehr bald ein zart krystallisirtes irisirendes Salz abscheidet, welches noch mehrere Tage hindurch an Menge zunimmt. Die Mutterlauge hiervon enthält, wenn Wolframsäurehydrat in einigem Ueberschusse angewandt wurde, metawolframsaures Kali (s. w. unten).

Das Salz lässt sich nur schwierig umkrystallisiren, da es beim Eintragen in kochendes Wasser so heftiges explosionartiges Stossen verursacht, dass die Flüssigkeit fusshoch in die Höhe geschleudert wird. Unter dem Mikroskop betrachtet erscheint das Salz als durchsichtige, geschobene, rhombische Tafeln; im lufttrocknen Zustande besitzt es Seidenglanz. Es ist schwerer schmelzbar als das correspondirende Natronsalz und sehr schwer löslich

Wasser, in dem übrigen Verhalten aber dem genannten ıtronsalze völlig entsprechend.

Beim Vermischen heisser gesättigter Lösungen von alisalpeter und wolframsaurem Natron ($\dot{N}a_3\dddot{W}_7 + 16$ aq.) heidet sich dem Anscheine nach ganz dasselbe Salz ıs, was ich jedoch durch eine Analyse nicht näher fest-ɜstellt habe.

Die Verbindung ist offenbar identisch mit dem para-olframsauren Kali Laurent's, wofür derselbe die Forel $W_4O_{14}K\frac{5}{6}H\frac{7}{6} + 3$ aq. (d. i. $\dot{K}_5\dddot{W}_{12} + 10$ aq.) gegeben hat, ıne jedoch die Eigenschaften näher anzugeben.

Bei der Analyse wurden folgende Resultate erhalten:

1,3516 Grm. gaben beim Glühen einen Verlust von 0744 Grm. oder 5,505 p.C. Wasser.

1,7002 Grm. lieferten nach der Scheele'schen Me-ode behandelt 1,3742 Wolframsäure und 0,3626 Grm. ılorkalium, woraus sich 80,826 p.C. Wolframsäure und ;,465 p.C. Kali berechnen.

Obige Formel verlangt:

	Berechnet.		Gefunden.		Berechnung nach Laurent's Formel.
$3\dot{K}$ =	141,3	14,028	—	13,465	13,712
$7\dddot{W}$ =	812,0	80,612	—	80,826	81,048
6 aq. =	54,0	5,360	5,505	—	5,240
	1007,3	100,000			100,000

3) Ammoniaksalze.

Die beiden Ammoniaksalze:

$\dot{A}m_2\dddot{W}_7 + 6$ aq. (in der Kälte krystallisirt) und

$\dot{A}m_2\dddot{W}_7 + 3$ aq. (auf dem Wasserbade krystallisirt),

nen Laurent bezüglich die Formeln:

$W_4O_{14}Am\frac{10}{7}H\frac{4}{7} + 3H_2O$ (d. i. $\dot{A}m_5\dddot{W}_{12} + 10$ aq.), und

$W_4O_{14}Am\frac{5}{6}H\frac{7}{6} + H_2O$ (d. i. $\dot{A}m_5\dddot{W}_{12} + 4$ aq.)

theilte, habe ich wiederholt untersucht und dabei die-lben Resultate erhalten, die Lotz aus seinen Analysen leitete. Für das erstere Salz erhielt ich folgende erthe:

[redacted]

2,8373 Grm. hinterliessen nach dem Trocknen und Glühen 2,4446 Grm. = 86,155 p.C. $\dddot{W}$.

2,4880 Grm. hinterliessen nach dem Trocknen und Glühen 2,1367 Grm. = 85,880 p.C. $\dddot{W}$.

1,8467 Grm. hinterliessen nach dem Trocknen und Glühen 1,5857 Grm. = 85,867 p.C. $\dddot{W}$.

2,4719 Grm. hinterliessen nach dem Trocknen und Glühen 2,1210 Grm. = 85,804 p.C. $\dddot{W}$.

2,5380 Grm. mit kaustischer Natronlauge vorsichtig destillirt, und das entweichende Ammoniak in titrirter Normal-Schwefelsäure aufgefangen, sättigten 7,95 C.C. derselben, entsprechend 0,2067 Grm. oder 8,144 p.C. $\dot{A}m$.

3,1045 Grm. ebenso behandelt neutralisirten 9,7 C.C., d. i. 0,2522 Grm. oder 8,124 p.C. Ammoniumoxyd.

Die Zusammensetzung des Salzes ist demnach:

	Berechnung nach obiger Formel.		Gefunden im Mittel.	Lotz fand.	Berechnung nach Laurent's Form.
$3\dot{A}m$ =	78	8,263	8,134	8,10	8,065
$7\dddot{W}$ =	812	86,016	85,927	85,93	86,352
6 aq. =	54	5,721	5,939	5,97	5,583
	944	100,000	100,000	100,00	100,000

Mit dem in der Wärme krystallisirten Salze habe ich nur zwei Versuche angestellt.

1,9735 Grm. hinterliessen nach vorsichtigem Trocknen und Glühen 1,7466 Grm. oder 88,502 p.C. Wolframsäure.

2,2250 Grm. ebenso behandelt gaben 1,9695 Grm. = 88,517 p.C.

Die Zusammensetzung des Salzes ist also:

	Nach d. Formel: $\dot{A}m_3\dddot{W}_7 + 3$ aq.		Gefunden.		Lotz fand.	Laurent's Formel verl.:
$3\dot{A}m$ =	78	8,506	—	—	8,33	8,344
$7\dddot{W}$ =	812	88,550	88,502	88,517	88,53	89,345
3 aq. =	27	2,944	—	—	3,14	2,311
	917	100,000				100,000

Was die Eigenschaften beider Ammoniakverbindungen anbetrifft, so habe ich den von früher her bekannten keine wesentlich neuen hinzuzufügen.

4) Lithionsalz, $\dot{L}i_3\dddot{W}_7 + 19$ aq.

Man erhält das Salz durch Behandeln des kohlensauren Lithions mit Wolframsäurehydrat; wendet man jedoch zu viel des letzteren an, so erhält man nur sauer reagirendes metawolframsaures Salz, welches bei der Verdunstung zu einem unkrystallisirbaren Syrup eintrocknet. In diesem Falle muss dann wieder so lange kohlensaures Lithion zugesetzt und gekocht werden, bis die Salzlösung neutrale Reaction zeigt. Schliesslich verdunstet man in der Kälte über Schwefelsäure, wobei das Salz in grossen und sehr schönen Krystallen anschiesst.

Es ist unstreitig das bestkrystallisirte und löslichste Salz dieser Gruppe; es stellt geschobene rhombische Tafeln und Prismen dar, die völlig luftbeständig sind. Es schmilzt schwierig und erst in sehr hoher Hitze und erstarrt bei der Erkaltung zu einer nur wenig krystallinischen porcellanartig weissen Masse.

Analyse.

1,3578 Grm. des Salzes verloren beim Trocknen und Glühen 0,2294 Grm. oder 16,895 p.C. Wasser.

1,1275 Grm. gaben, nach der Scheele'schen Methode zersetzt, 0,8867 Grm. = 78,643 p.C. Wolframsäure, die Lithionbestimmung ging verloren.

Aus diesen Zahlen leitet sich die oben gegebene Formel ab, welche verlangt:

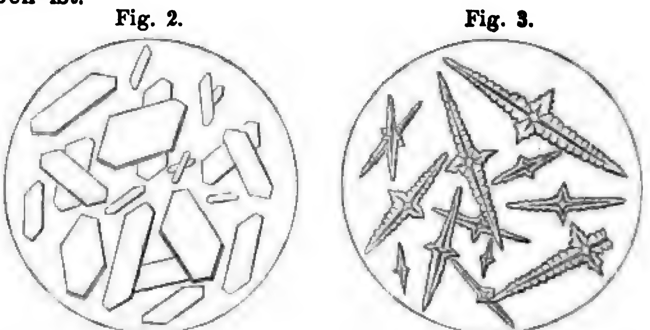
	Berechnung.		Gefunden.	
$3\dot{L}i$	= 45	4,377	—	—
$7\dddot{W}$	= 812	78,989	—	78,643
19 aq.	= 171	16,634	16,895	—
	1028	100,000		

5) Barytsalze.

Fällt man die Lösung des wolframsauren Natrons oder eines anderen Salzes dieser Gruppe mit Chlorbaryum so erhält man einen Niederschlag, der unter dem Mikroskop betrachtet als aus zwei verschieden krystallisirten Verbindungen bestehend erscheint. Ein Gleiches ist der Fall bei fast allen anderen Niederschlägen, die aus der

Fällung irgend eines Erd- oder Metallsalzes mit den wolframsauren Salzen dieser Gruppe hervorgehen, wesshalb ich es als zwecklos unterlassen habe, derartige Salzgemenge der Analyse zu unterwerfen. Es gelingt jedoch in anderer Weise bestimmte und gleichartige Barytsalze (wohl auch Kalk- und Strontiansalze) herzustellen. Versetzt man nämlich eine mässig verdünnte, kochendheisse Lösung des wolframsauren Natrons ($\dot{\mathrm{N}}\mathrm{a}_3\dddot{\mathrm{W}}_7 + 16$ aq.) tropfenweise mit Barytwasser, so entsteht da wo die Tropfen einfallen ein flockiger Niederschlag, der sich aber beim Umschütteln rasch wieder auflöst. Man kann in dieser Weise eine ziemlich bedeutende Menge Barytwasser eintröpfeln, ehe ein bleibender Niederschlag erscheint. Setzt man nur so lange Barytwasser zu, als der Niederschlag sich noch auflöst, und lässt etwas erkalten, so beginnt plötzliche Ausscheidung eines sich schnell absetzenden krystallinischen Pulvers, welches unter dem Mikroskope langgestreckte, dünne, geschobene Tafeln (Fig. 2) darstellt, welche oft in ihrer Mitte sich kreuzend, zu sternförmigen Gruppen mit einander verbunden sind. Diese Verbindung ist ein Doppelsalz aus wolframsaurem Natron mit wolframsaurer Baryterde, deren Formel unter a weiter unten gegeben ist.

Fig. 2. Fig. 3.



Versetzt man nach vollendeter Ausscheidung dieses Doppelsalzes die abgegossene Mutterlauge neuerdings mit Barytwasser, so entsteht nunmehr ein bleibender Niederschlag, um jedoch einer möglichen Verunreinigung dieser letzteren Barytverbindung durch das vorhergehende Doppelsalz vorzubeugen, entfernt man die ersten Antheile des

Niederschlags durch Filtration und versetzt das Filtrat mit Barytwasser im Ueberschusse. Der entstehende Niederschlag hat zuerst eine flockige sehr voluminöse Beschaffenheit und füllt das ganze Gefäss an. Er nimmt jedoch sehr rasch krystallinische Form an, senkt sich als schweres Pulver zu Boden und kann dann leicht durch Decantation mit kohlensäurefreiem Wasser ausgewaschen werden. Dieser Niederschlag ist (natronfreie) wolframsaure Baryterde, von einer sehr charakteristischen Gestalt (Fig. 3). Bei schwacher Vergrösserung erblickt man nämlich langgestreckte spiessförmige Krystalle, die sich bei stärkerer Vergrösserung als ein symmetrisch geordnetes Aggregat kleiner aneinandergereihter Oktaëder zu erkennen geben. Dasselbe Salz erhält man und zwar von sehr reiner Beschaffenheit, wenn man die Auflösung der metawolframsauren Baryterde (s. d.) oder die Metawolframsäure selbst mit Barytwasser versetzt.

Bei der Analyse dieser beiden Barytverbindungen wurden folgende Resultate erhalten:

a) *Wolframsaure Baryterde-Natron.*

1,6123 Grm. zeigten beim Glühen einen Gewichtsverlust von 0,1935 Grm., woraus sich der Wassergehalt des Salzes zu 12,00 p.C. berechnet.

2,0356 Grm. nach der Scheele'schen Methode behandelt gaben 1,5337 Grm. = 75,34 p.C. Wolframsäure und das Filtrat lieferte 0,2479 Grm. schwefelsaure Baryterde und 0,2171 Grm. schwefelsaures Natron, woraus sich bezüglich 7,99 p.C. Baryterde und 4,66 p.C. Natron berechnen.

Diese Zahlen führen zu der Formel $(\dot{N}a_2\dot{B}a)\dddot{W}_7 + 14$ aq.

		Berechnet.		Gefunden.
2NaO	=	62,0	5,76	4,66
BaO	=	76,6	7,12	7,99
$7WO_3$	=	812,0	75,42	75,34
14 aq.	=	126,0	11,70	12,00
$(2\dot{N}a, \dot{B}a)\dddot{W}_7 + 14$ aq.	=	1076,6	100,00	99,99

Das Salz ist also zu betrachten als wolframsaures Natron, in welchem ein Drittel des Natrons durch Baryterde ersetzt ist.

b) *Wolframsaure Baryterde*, $\dot{B}a\dddot{W} + \frac{1}{2}$ aq.

α) 0,7130 Grm. eines Salzes (welches aus dem Natronsalz bereitet war und wahrscheinlich eine kleine Menge kohlensaure Baryterde enthielt) verloren beim Trocknen und Glühen 0,0175 Grm. oder 2,45 p.C. Wasser. Der Rückstand von dieser Bestimmung lieferte nach der Zersetzung mit Salzsäure 0,4025 Grm. = 56,45 p.C. Wolframsäure und 0,4439 Grm. schwefelsauren Baryt, woraus sich 40,90 p.C. Baryterde berechnen.

1,7687 Grm. desselben Salzes verloren 0,0432 Grm. oder 2,44 p.C. Wasser; der mit Salpetersäure zerlegte Rückstand lieferte 1,0037 Grm. Wolframsäure und 1,1017 Grm. schwefelsaure Baryterde, entsprechend 56,75 p.C. Wolframsäure und 40,92 p.C. Baryterde.

β) 0,8241 Grm. eines sorgfältig bereiteten Salzes, welches aus sehr reiner metawolframsaurer Baryterde durch Fällen mit Barythydrat erhalten war, verloren beim Trocknen und Glühen 0,0187 Grm. oder 2,27 p.C. Wasser.

1,4263 Grm. desselben Salzes verloren ebenso 0,0306 Grm. oder 2,15 p.C. Wasser.

1,5514 Grm. desselben Salzes, in fein zerriebenem Zustande mit Salpetersäure zerlegt, gaben 0,9097 Grm. Wolframsäure und 0,9255 Grm. schwefelsaure Baryterde, entsprechend 58,65 p.C. Wolframsäure und 39,19 p.C. Baryterde.

Vorstehende Analysen führen zu der Formel:

$$\dot{B}a\dddot{W} + \tfrac{1}{2}\text{ aq. oder } 2\dot{B}a\dddot{W} + \text{aq.},$$

welche verlangt:

		Berechnet.		α.		β.		
$\dot{B}a$	=	76,6	38,864	40,90	40,92	—	—	39,19
$\dddot{W}$	=	116,0	58,853	56,45	56,75	—	—	58,64
$\frac{1}{2}$ aq.	=	4,5	2,283	2,45	2,44	2,27	2,15	—
$\dot{B}a\dddot{W} + \frac{1}{2}$ aq.	=	197,1	100,000					

II. Metawolframsaure Salze.

Salze der in Wasser löslichen Wolframsäure.

Zu den Salzen dieser Gruppe gehört zur Zeit nur eine von Margueritte entdeckte in schönen Oktaëdern krystallisirte Ammoniakverbindung, in welcher zuerst von Laurent eine besondere Modification der Wolframsäure, die er „Metawolframsäure" nannte, angenommen wurde. Die übrigen Salze dieser Säure sind noch nicht dargestellt worden; auch gelang es bisher nicht, den Beweis für die Existenz der Metawolframsäure durch Isolirung derselben zu führen.

Die metawolframsauren Salze unterscheiden sich von den wolframsauren hauptsächlich dadurch, dass ihre Lösungen durch Säuren in der Kälte gar nicht, in der Wärme erst nach lange fortgesetztem Kochen unter Ausscheidung von Wolframsäurehydrat zerlegt werden, und dass sie in den Lösungen der Erd- und Metallsalze (mit Ausnahme der Blei- und Quecksilberoxydulverbindungen) keine Niederschläge hervorbringen.

Die Alkaliverbindungen der Metawolframsäure entstehen aus den entsprechenden Salzen der gewöhnlichen Wolframsäure, wenn man die Lösungen dieser letzteren tropfenweise so lange mit einer starken Säure versetzt, als sich die ausgeschiedene Wolframsäure wieder auflöst; jedoch ist diese Art der Darstellung wenig zu empfehlen.

Die vortheilhafteste Bereitungsweise dieser Salze besteht darin, dass man die Lösungen der gewöhnlichen Alkali-Wolframiate so lange mit einem Ueberschusse von Wolframsäurehydrat sieden lässt, bis eine abfiltrirte Probe der Flüssigkeit nicht mehr von Chlorwasserstoffsäure gefällt wird, worauf man das Filtrat durch langsame Verdunstung über Schwefelsäure zur Krystallisation bringt. Noch einige andere Gewinnungsmethoden sollen erst bei den betreffenden Salzen angeführt werden.

Die Verbindungen der Matawolframsäure mit den Erden und Metalloxyden werden entweder aus dem Barytsalze durch doppelte Zersetzung, oder aus der freien Meta-

[redacted]

wolframsäure durch Absättigung mit den kohlensauren Salzen dargestellt.

Die metawolframsauren Salze sind mit wenigen Ausnahmen sehr löslich und krystallisiren erst bei starker Concentration ihrer Lösung. Die Krystallisation muss durch langsame Verdunstung über Schwefelsäure bewirkt werden, weil bei Abdampfung in der Wärme gummiartige unkrystallinische Massen resultiren. Die krystallisirten Salze enthalten sämmtlich Wasser, besitzen ein hohes specifisches Gewicht, und die mit farbloser Basis erscheinen durchsichtig glas- oder wachsglänzend. Ihre Krystallform gehört meist dem quadratischen Systeme an. Sehr viele derselben verwittern an der Luft, verlieren durch Trocknen bei 100° C. oder im Vacuum über Schwefelsäure den grössten Theil ihres Krystallwassers, und enthalten dann immer noch mindestens 1 Atom Wasser, welches erst in der Glühhitze entfernt werden kann. Die bei niedriger Temperatur bis auf das Constitutionswasser entwässerten Salze sind hygroskopisch und werden, ohne eine Veränderung erlitten zu haben, von Wasser unter starker Wärmeentwickelung wieder aufgelöst. Glüht man die Salze der Erd- oder Metalloxyde, so werden sie rissig, verlieren unter Beibehaltung ihrer Krystallform alles Wasser und sind alsdann in Wasser völlig unlöslich geworden. Die farblosen Salze zeigen nach dem Glühen eine gelbe Farbe (resp. grünliche, wenn reducirende Flammengase einwirken konnten), als Beweis, dass ein Theil der in ihnen enthaltenen Wolframsäure in die gewöhnliche unlösliche Modification übergegangen ist. Die Alkalisalze verhalten sich beim heftigen Glühen etwas anders, indem sie zum Theil schmelzend unter Ausscheidung einer krystallisirten Wolframoxydverbindung zusammensintern.

Die sämmtlichen Salze der Metawolframsäure zeigen in ihrer Auflösung eine saure Reaction und werden bei der Einwirkung kaustischer oder kohlensaurer Alkalien sofort in Salze der gewöhnlichen Wolframsäure verwandelt; die Salze der Erden und Metalloxyde liefern hierbei Niederschläge. Nach dieser Aufzählung der allgemeinen

Eigenschaften der metawolframsauren Salze gehe ich an die Beschreibung der einzelnen Salze selbst.

6) Metawolframsaures Natron, $\dot{Na}\dddot{W}_4 + 10$ aq.

Als Ausgangspunkt für die Darstellung aller übrigen Metawolframiate diente auch hier wieder das Natronsalz, welches, wie schon bemerkt, leicht durch Einwirkung von Wolframsäurehydrat auf eine kochende Lösung des wolframsauren Natrons: $\dot{Na}_3\dddot{W}_7 + 16$ aq. (I. 1) erhalten werden kann. Das gelbe Wolframsäurehydrat, dessen Bereitung aus wolframsaurer Kalkerde bereits früher angegeben wurde, löst sich hierbei niemals vollständig, sondern nur zum Theil auf, indem ein anderes unauflösliches Hydrat der Säure, welches von weisser Farbe ist, zurückbleibt. Man setzt daher das Kochen und Eintragen von Wolframsäurehydrat so lange fort, als die gelbe Farbe desselben noch verschwindet oder vielmehr in eine weisse übergeht. Schliesslich filtrirt man, wäscht den Niederschlag aus, engt das Filtrat auf dem Wasserbade ein und bringt dann durch weitere Verdunstung über Schwefelsäure zur Krystallisation. Ausser dieser Methode, die sich besonders zur Darstellung grosser Quantitäten des Salzes eignet, ist es mir gelungen, noch zwei andere Bildungsweisen für dasselbe aufzufinden, die theoretischer Beziehungen halber hier einen Platz finden mögen. Verschiedene Gründe zwingen dazu, das Natronsalz: $\dot{Na}_3\dddot{W}_7 + 16$ aq. als ein Doppelsalz von der rationellen Formel:

$$\dot{Na}_2\dddot{W}_3 + \dot{Na}\dddot{W}_4 + 16 \text{ aq.}$$

zu betrachten, in welchem demgemäss metawolframsaures Natron als ein präexistirender Bestandtheil anzunehmen ist. Ich habe nun in der That die Richtigkeit dieser Anschauungsweise durch folgende Versuche ausser Zweifel gesetzt. Wie nämlich schon bemerkt spaltet sich das Natronsalz: $\dot{Na}_3\dddot{W}_7 + 16$ aq. durch Entfernung seines gesammten Krystallwassers in zwei verschiedene durch Wasser trennbare Producte, von welchen das unter I. 1. c beschriebene, unlösliche, vierfach-wolframsaure Natron als wasserfreies metawolframsaures Natron betrachtet werden

[redacted]

kann. Wird dieses unlösliche Salz mit Wasser in eine starke Glasröhre eingeschmolzen und einer Temperatur von 110 bis 120° C. ausgesetzt, so löst es sich auf und die Auflösung liefert beim Verdunsten reines metawolframsaures Natron, in schönen Oktaëdern. Die Abscheidung des metawolframsauren Natrons aus dem Natronsalze: $\dot{N}a_3\dddot{W}_7 + 16$ aq. gelingt ferner aber auch in einer mehr directen Weise, wenn man eine gesättigte Auflösung letzteren Salzes mit concentrirter Essigsäure in grossem Ueberschusse versetzt und gut umrührt. Es entsteht sofort Ausscheidung eines weissen suspendirt bleibenden Hydrats der Wolframsäure, während sich eine schwere, syrupsdicke, fettartige Schicht zu Boden setzt, die in dem Ueberschusse der Essigsäure völlig unlöslich zu sein scheint. Dieser Syrup ist eine concentrirte Lösung von metawolframsaurem Natron von freilich nicht reiner Beschaffenheit.

Das metawolframsaure Natron krystallisirt in schönen glänzenden weissen Oktaëdern, die wahrscheinlich dem regulären Systeme angehören. Wenn man mit einigermaassen grossen Quantitäten arbeitet, so erreichen die Oktaëder eine beträchtliche Grösse; ich habe wiederholt Exemplare erhalten, deren Kanten 1 bis 1½ Zoll Länge hatten. Das Salz verwittert an der Luft, wobei es seine Durchsichtigkeit verliert. Das spec. Gew. desselben wurde zu 3,8467 bei 13° C. gefunden. In heissem Wasser ist das Salz in allen Verhältnissen löslich. Bei gewöhnlicher Temperatur löst 1 Th. Wasser 10,691 Th. krystallisirtes Salz, oder 100 Th. Salz erfordern zu ihrer Lösung nur 9,35 Th. Wasser. Das spec. Gew. dieser bei mittlerer Lufttemperatur gesättigten Lösung wurde zu 3,0193 gefunden. Es ist diess unstreitig das grösste bisher beobachtete spec. Gew. einer Salzlösung, welche sich vielleicht dieser Eigenschaft halber zu verschiedenen physikalischen Versuchen um so mehr empfehlen dürfte, als sie trotz ihrer grossen Concentration doch einen verhältnissmässig hohen Grad von Dünnflüssigkeit besitzt. Vielleicht ist sie benutzbar zur Trennung einiger Körper (Mineralien) die ein verschiedenes specifisches Gewicht besitzen. Aluminiummetall

schwimmt auf dieser Salzlösung, was einen überraschenden Eindruck gewährt.

Bei der Analyse des Salzes wurden folgende Resultate erhalten:

1,8956 Grm. eines sehr reinen Salzes gaben bei der Zerlegung mit Schwefelsäure 1,5108 Grm. oder 79,70 p.C. Wolframsäure und 0,2280 Grm. schwefelsaures Natron, welche 5,25 p.C. Natron entsprechen.

1,3764 Grm. desselben Salzes verloren beim Trocknen und Glühen 0,2083 Grm. oder 15,13 p.C. Wasser.

1,4418 Grm. eines anderen Salzes verloren 0,2158 Grm. oder 14,96 p.C. Wasser.

1,7204 Grm. verloren bei 100° C. getrocknet 0,2027 Grm. = 11,78 p.C. und nach schwachem Glühen noch 0,0551 Grm. = 3,20 p.C. Wasser.

Vorstehende Analysen führen zu der Formel:

$$\dot{N}a\dddot{W}_4 + 10\ aq.,$$

welche verlangt:

		Berechnet.		Gefunden.		
$\dot{N}aO$	= 31	5,30	5,25	—	—
$4WO_3$	= 464	79,32	79,70	—	—
10 aq.	= 90	15,38	15,13	14,96	14,98
$\dot{N}a\dddot{W}_4 + 10$ aq.	= 585	100,00	100,08		

7) Metawolframsaures Kali, $\dot{K}\dddot{W}_4 + 8$ aq.

Die Darstellung dieses Salzes ist derjenigen des Natronsalzes völlig entsprechend; man verwendet zu derselben zweckmässig die Mutterlaugen von der Bereitung des wolframsauren Kalis (No. 2). Das Salz krystallisirt ebenfalls in schönen (Regulär-?) Oktaëdern, die jedoch ungemein rasch verwittern. Das Salz scheint in zwei Formen krystallisiren zu können, denn bisweilen wurden neben den Oktaëdern lange feine Nadeln erhalten, die dann beim Umkrystallisiren wieder Oktaëder lieferten. (Ich habe das nadelförmig krystallisirte Salz nie in solcher Menge erhalten, um es analysiren zu können.)

In seinem übrigen Verhalten ist das Salz dem vorher beschriebenen Natronsalze durchaus entsprechend.

Analysen.

1,4050 Grm. lieferten 1,1242 Grm. Wolframsäure und 0,2079 Grm. schwefelsaures Kali, woraus sich bezüglich 80,01 p.C. Wolframsäure und 8,00 p.C. Kali berechnen.

1,1283 Grm. desselben Salzes ergaben einen Wassergehalt von 0,1349 Grm. = 11,96 p.C.

1,2786 Grm. eines Salzes, welches aus metawolframsaurer Baryterde und schwefelsaurem Kali bereitet war, ergaben einen Glühverlust von 0,1550 Grm. oder 12,12 p.C. Wasser.

		Berechnet.		Gefunden.	
KO	=	47,1	8,08	8,00	—
$4WO_3$	=	464,0	79,57	80,01	—
8 aq.	=	72,0	12,35	11,96	12,12
$\dot{K}\overline{W}_4+8$ aq.	=	583,1	100,00	99,97	

8) **Metawolframsaures Ammoniak**, $AmO,4WO_3+8$ aq.

Dieses zuerst von Margueritte dargestellte und untersuchte Salz lässt sich sowohl wie die übrigen Alkalimetawolframiate bereiten, als auch dadurch gewinnen, dass man eine Auflösung des gewöhnlichen wolframsauren Ammoniaks anhaltend unter Ersetzung des verdampfenden Wassers sieden lässt, wobei unter Entweichen von Ammoniak metawolframsaures Ammoniak entsteht. Schneller kommt man zum Ziele, wie ich gefunden habe, wenn man krystallisirtes wolframsaures Ammoniak in einer Porcellanschale, dünn ausgebreitet, so lange einer Temperatur von 250 bis 300° C. aussetzt, als sich noch Ammoniakdämpfe entfernen. Der so calcinirte Rückstand erwärmt sich sehr stark mit Wasser und die Lösung, von der durch partielle Zersetzung ausgeschiedenen Wolframsäure abfiltrirt, liefert metawolframsaures Ammoniak.

Das Salz krystallisirt wie die vorhergehenden, denen es zum Verwechseln ähnlich ist, in grossen, diamantglänzenden Oktaëdern, die wahrscheinlich dem regulären Systeme angehören. Lotz hält die Krystalle für spitze Quadratoktaëder, an welchen bisweilen die Combinationen oP und ∞P∞ auftreten sollen; letztere habe ich jedoch nie beobachten können. Die Krystalle sind frisch darge-

stellt durchsichtig, ritzt oder verletzt man sie aber an irgend einer Stelle, so werden sie von derselben aus schnell undurchsichtig, indem sich nach allen Richtungen hin Sprünge und Risse bilden. Das Salz verwittert leicht. Es ist sehr auflöslich im Wasser; die Auflösung besitzt ein starkes Lichtbrechungsvermögen.

Betreffs der chemischen Zusammensetzung dieses Salzes waren die Ansichten bisher sehr auseinandergehend, indem folgende vier Formeln dafür in Vorschlag gebracht wurden:

$AmO, 3WO_3 + 5$ aq. (Margueritte),
$W_3O_{10}Am_{\frac{5}{3}}H_{\frac{1}{3}} + 5$ aq. (d. i. $5AmO, 18WO_3 + 31$ aq.) (Laurent),
$AmO, 4WO_3 + 7\frac{1}{2}$ aq. (Lotz),
$AmO, 6WO_3 + 13$ aq. (Riche).

Dass das Salz (mit Lotz) als ein vierfach-wolframsaures Ammoniak betrachtet werden muss, erhellt unzweifelhaft schon daraus, dass es durch Wechselwirkung äquivalenter Mengen metawolframsaurer Baryterde und schwefelsauren Ammoniaks dargestellt werden kann. Wenn Lotz dem Salze eine geringere Menge Krystallwasser zuschreibt, so glaube ich den Grund hierfür in dem raschen Verwittern der Krystalle suchen zu müssen, in Folge dessen meine Analysen ebenfalls zu wenig Wasser (als Differenzbestimmung) ergeben haben. Bei der Analyse des Salzes wurden folgende Resultate erhalten:

3,4285 Grm. Salz (welches direct mit Wolframsäurehydrat dargestellt war) wurde mit Natronlauge destillirt. Das entweichende Ammoniak, in titrirter Normalschwefelsäure aufgefangen, sättigte 6,05 C.C. derselben; hieraus berechnet sich der Gehalt des Salzes an Ammoniumoxyd zu 4,59 p.C.

1,7004 Grm. desselben Salzes hinterliessen beim Trocknen und Glühen 1,4083 Grm. oder 82,82 p.C. Wolframsäure.

2,8830 Grm. eines sehr reinen aus metawolframsaurem Ammoniak dargestellten Salzes gaben bei der Destillation mit Natronlauge eine Ammoniakmenge, die 5,20 C.C.

[redacted]

Schwefelsäure sättigte. Demnach beträgt der Gehalt des Salzes an Ammoniumoxyd 4,69 p.C.

1,5202 Grm. Salz von derselben Bereitung gaben einen Glührückstand von 1,2625 Grm. oder 83,05 p.C. Wolframsäure.

1,8620 Grm. desselben Salzes 1,5444 Grm. oder 82,94 p.C. Wolframsäure.

Die Analysen führen zu der oben gegebenen Formel, welche verlangt:

		Berechnet.		Gefunden.			Lotz fand:	
AmO	=	,26	4,63	4,59	4,69	—	4,73	4,63
$4WO_3$	=	464	82,56	82,82	83,05	82,94	83,02	82,92
8 aq.	=	72	12,81	12,59	12,26	—	12,25	12,45
$\dot{A}m\ddot{W}_4+8$ aq.	=	562	100,00	100,00	100,00		100,00	100,00

Wie wenig diese Resultate mit den früher in Vorschlag gebrachten Formeln in Einklang stehen, ergiebt sich aus der Vergleichung der nachfolgenden für diese Formeln abgeleiteten procentischen Berechnung:

	$\dot{A}m\ddot{W}_3+5$ aq. (Margueritte.)	$\dot{A}m_5\ddot{W}_{18}+31$ aq. (Laurent.)	$\dot{A}m\ddot{W}_4+7\frac{1}{2}$ aq. (Lotz.)	$\dot{A}m\ddot{W}_6+13$ aq. (Riche*).
Ammoniumoxyd	6,20	5,21	4,66	3,10
Wolframs.	83,06	83,62	83,22	82,96
Wasser	10,74	11,17	12,42	13,94
	100,00	100,00	100,00	100,00

9) Metawolframsaures Lithion.

Sowohl das direct aus der Einwirkung von überschüssigem Wolframsäurehydrat auf kohlensaures Lithion hervorgehende, als auch das aus dem Barytsalze mit schwefelsaurem Lithion gebildete metawolframsaure Lithion, trocknen bei der Verdunstung über Schwefelsäure zu einem unkrystallinischen Syrup ein.

---

*) Es muss bei der von Riche gegebenen Formel bemerkt werden, dass er sie für das Atomgewicht W = 87 aufgestellt hat; für diess letztere Atomgewicht hat man aber: 3,22 p.C. Ammoniumoxyd, 82,32 p.C. Wolframsäure und 14,46 p.C. Wasser.

10) Metawolframsaure Baryterde, $\dot{Ba}\dddot{W}_4 + 9$ aq.

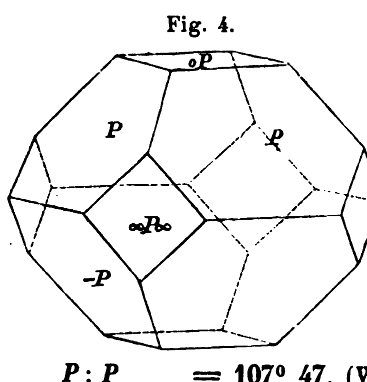
Dieses wichtigste Salz der Metawolframsäure entsteht durch Wechselzersetzung bei der Einwirkung von Chlorbaryum auf eines der vorbeschriebenen Alkali-Metawolframiate.

Vermischt man die heisse concentrirte Lösung des metawolframsauren Natrons mit der äquivalenten Menge gelösten Chlorbaryums, dem einige Tropfen Salzsäure zugesetzt wurden, so entsteht, wenn ersteres Salz völlig rein war, kein Niederschlag, beim Erkalten aber krystallisirt metawolframsaure Baryterde in reichlicher Menge heraus. Es entsteht jedoch (weil es sehr schwer hält, ein ganz reines metawolframsaures Natron herzustellen) meist ein geringer Niederschlag eines weissen Pulvers, der abzufiltriren ist. Sobald bei der Abkühlung des Filtrats das Barytsalz anfängt auszukrystallisiren, bildet sich nebenbei unter Trübung abermals eine geringe Ausscheidung des erwähnten weissen Pulvers, welches in der heissen Flüssigkeit gelöst war. Letztere Ausscheidung lässt sich jedoch mit der Mutterlauge leicht von den Krystallen des metawolframsauren Baryts abschlemmen.

Die metawolframsaure Baryterde ist nach ein- bis zweimaligem Umkrystallisiren für die gewöhnlichen Zwecke hinreichend rein; dagegen ist es nicht ganz leicht, ein völlig reines Salz, welches frei von jeder Spur des anhängenden barytreicheren weissen Pulvers ist, darzustellen. Da ich die metawolframsaure Baryterde zur Bestimmung des Atomgewichts der Wolframsäure benutzt habe, wovon nachher die Rede sein wird, so war es für diesen Zweck meine erste Aufgabe, ein Salz von absoluter Reinheit herzustellen, was sich in folgender Weise erreichen lässt: Man löst eine grössere bereits mehrfach aus heissem, salzsäurehaltigen Wasser (kaltes wirkt zersetzend ein) umkrystallisirte Quantität des Salzes in der möglichst kleinsten Menge kochendheissen Wassers und lässt die Auflösung sehr langsam erkalten. Es bilden sich alsbald schöne glänzende Krystalle, plötzlich aber beginnt die Flüssigkeit zu opalisiren, indem Abscheidung des mehr-

fach genannten weissen Pulvers beginnt. Sobald diess der Fall ist, giesst man von den gebildeten reinen Krystallen ab und lässt die Mutterlauge weiter abkühlen. Nach einiger Zeit klärt sich diese wieder, indem die Ausscheidung des weissen Pulvers vollendet ist. Man giesst oder filtrirt nun abermals von den ausgeschiedenen unreinen Krystallen vorsichtig ab und lässt sie völlig erkalten, wobei eine neue Quantität des reinen Salzes gewonnen wird. Die reinen Salzanschüsse werden dann schliesslich für sich je nach Erforderniss, noch ein oder zwei Mal derselben Behandlung unterworfen, bis das Salz die gewünschte Reinheit besitzt. Bei diesen Reinigungen des Barytsalzes (und überhaupt sämmtlicher Metàwolframiate) ist es wichtig, ein völlig ammoniakfreies Wasser anzuwenden und ebenso ammoniakhaltige Luft (z. B. Tabakrauch) möglichst abzuhalten. Die metawolframsaure Baryterde krystallisirt in grossen wachsglänzenden Krystallen, die am schönsten bei allmählicher Verdunstung ihrer Lösung über Schwefelsäure erhalten werden. Die Krystalle (Fig. 4) sind Combinationen eines spitzen Quadratoktaëders mit dem Prisma und der geraden Endfläche; letztere sind zuweilen so vorherrschend, dass das Salz in Würfeln erscheint.

Fig. 4.



Als Mittel aus 5 Messungen an verschiedenen Krystallen wurden folgende Winkelwerthe gefunden:

$P : P$ = 107° 47, (Winkel der Endkanten).
$P : -P$ = 112° 55′ (Winkel der Seitenkanten).
$P : oP$ = 123° 32′.
$P : \infty P \infty$ = 126° 7′.

Daraus berechnet sich folgendes Axenverhältniss:

$$a : a : c = 1 : 1 : 1{,}0665.$$

Das spec. Gew. des krystallisirten Salzes bestimmte ich zu 4,298 bei 14° C.

Das Salz ist in heissem Wasser in sehr erheblicher Menge löslich; beim Erkalten krystallisirt der grösste

Theil wieder heraus. Versucht man es in kaltem Wasser zu lösen, so zerlegt es sich zum Theil in ein weisses Pulver ($\dot{B}a\dddot{W}_3 + 6$ aq.) und in freie Metawolframsäure, die sich beim Kochen wieder vereinigen.

Das Salz ist an gewöhnlicher Luft völlig beständig; über Schwefelsäure gestellt verwittert es aber.

Bei 100° C. anhaltend getrocknet verliert es genau 6 Atome (gef. 8,65 p.C.) Krystallwasser. Beim Glühen färbt es sich unter Beibehaltung seiner Krystallform gelb und ist dann vollkommen unlöslich geworden. Die Baryterde bildet mit Metawolframsäure nur diess eine Salz, denn es gelingt weder eine Vermehrung noch eine Verminderung der Baryterde in dem Salze. Versetzt man z. B. die Auflösung des Salzes mit einer noch so geringen Menge Barytwasser, so scheidet sich sofort eine entsprechende Quantität des (unter Nr. I. 5, b beschriebenen) nadelförmig krystallisirten Barytsalzes aus, in welchem die gewöhnliche Modification der Wolframsäure enthalten ist. Fällt man andernseits einen Theil der Baryterde (ein Viertel oder die Hälfte) des Salzes durch verdünnte Schwefelsäure aus und verdunstet das Filtrat, so krystallisirt der Rest des unzersetzten Salzes aus, während die freigewordene Metawolframsäure in der Mutterlauge bleibt. Die Analysen des Salzes finden sich weiter unten in dem Abschnitt „über das Atomgewicht der Wolframsäure" zusammengestellt.

Wie schon bemerkt, scheidet sich bei der Einwirkung kalten Wassers auf metawolframsaure Baryterde ein weisses Pulver unter Freiwerden von Metawolframsäure aus, indem eine Spaltung des Salzes nach der Gleichung $\dot{B}a\dddot{W}_4 = \dot{B}a\dddot{W}_3 + \dddot{W}$ stattfindet.

Eine Analyse dieses weissen flockigen unkrystallinischen Salzes möge hier ihren Platz finden.

0,4248 Grm. Substanz verloren beim Glühen 0,0486 Grm. oder 11,44 p.C. Wasser.

0,5021 Grm. wiederholt mit Salzsäure behandelt lieferten 0,3602 Grm. Wolframsäure und 0,1301 Grm. schwefelsauren Baryt.

Hieraus leitet sich die Formel: $\dot{B}a\dddot{W}_3 + 6$ aq. welche verlangt:

		Berechnet.		Gefunden.	
BaO	=	76,6	16,01	—	17,02
$3WO_3$	=	348,0	72,71	—	71,74
6 aq.	=	54,0	11,28	11,44	—
$\dot{B}a\dddot{W}_3 + 6$ aq.	=	478,6	100,00		

11) Hydrat der Metawolframsäure.

Die Metawolframsäure existirt nur in Verbindung Wasser und wird erhalten, wenn man die heisse con trirte Lösung der metawolframsauren Baryterde mit berechneten Menge wenig verdünnter Schwefelsäure setzt und von dem gefällten schwefelsauren Baryt abfil

Die wässrige Lösung der Metawolframsäure ist farblose Flüssigkeit von stark saurem, intensiv bitt Geschmack, im Schlunde ein Kratzen hervorrufend. scheint keine giftigen Eigenschaften zu besitzen. Sie thet stark Lakmus und treibt die Chlorwasserstoffs und Salpetersäure aus, denn versetzt man sie mit Lösung von Chlorbaryum oder salpetersaurer Baryt so krystallisirt metawolframsaure Baryterde heraus. nicht zu verdünnte Säure wird durch concentrirte Sc felsäure in Folge einer Wasserentziehung weiss ge welche Fällung auf Wasserzusatz jedoch wieder schwindet.

Die Auflösung der Metawolframsäure kann in Leere über Schwefelsäure zur Syrupsdicke abgeda werden, und krystallisirt alsdann in kleinen leicht löslic Krystallen, welche anscheinend quadratische Oktaëder s diese haben wahrscheinlich die Zusammensetzung:

$$2HO, 4WO_3 + 7 \text{ aq.},$$

denn 1,0656 Grm. dieser Krystalle verloren bei 100° trocknet 0,1215 Grm. oder 11,40 p.C., und beim Glül noch 0,0474 Grm. oder 4,45 p.C. Wasser.

		Theorie.		Gefunden.
$4WO_3$	= 464	85,14		84,15
2HO	= 18	3,30		4,45
7 aq.	= 63	11,56		11,40
$\dot{H}_2\dddot{W}_4 + 7$ aq.	= 545	100,00		100,00

Die Lösung der Metawolframsäure kann ohne Veränderung zu erleiden längere Zeit gekocht und auf dem Wasserbade bis zu einem gewissen Grade eingedampft werden; bei weiterer Concentration in der Wärme gerinnt sie plötzlich wie Eiweiss, indem sie zunächst in das weisse und darauf in das gelbe Hydrat der gewöhnlichen Wolframsäure übergeht und damit ihre Auflöslichkeit eingebüsst hat. Verdünntere Lösungen der Metawolframsäure lassen sich in verschlossenen Gefässen beliebig lange unverändert aufbewahren; sehr concentrirte Lösungen setzen aber mit der Zeit ein weisses unlösliches Hydrat der gewöhnlichen Wolframsäure ab.

Das specifische Gewicht wässriger Lösungen von Metawolframsäure habe ich für 4 verschiedene Concentrationsgrade durch Versuche bestimmt und aus den erhaltenen Resultaten folgende Interpolationsformel:

$$D = 1 + 0{,}00903\,p + 0{,}0000633\,p^2 + 0{,}00000141\,p^3,$$

in welcher D das specifische Gewicht bei dem Procentgehalte p (an wasserfreier Säure) bedeutet, durch Rechnung abgeleitet.

Die Bestimmungen geschahen bei $17\frac{1}{2}^0$ C. mittelst eines feinen Pyknometers, welches 13,1075 Grm. Wasser fasste, der Wolframsäuregehalt der untersuchten Lösung wurde jedes Mal durch Abdampfen und Glühen ermittelt.

	Procentgehalt der untersuchten Lösung an wasserfreier Säure.	Specifisches Gewicht. Gefunden.	Specifisches Gewicht. Berechnet.
1.	43,75	1,6343	1,63430
2.	27,61	1,3274	1,32725
3.	12,68	1,1275	1,12757
4.	2,79	1,0257	1,02572

Mit Hülfe der vorstehenden Interpolationsformel ist nachfolgende Tabelle berechnet.



2	1,0183	19
3	1,0277	20
4	1,0372	21
5	1,0469	22
6	1,0568	23
7	1,0668	24
8	1,0770	25
9	1,0874	26
10	1,0980	27
11	1,1089	28
12	1,1199	29
13	1,1312	30
14	1,1427	31
15	1,1544	32
16	1,1665	33

Das specifische Gewicht (d. i. 100procentigen) Metaw stande berechnet sich mittels gefunden wurde es für die säure zu 7,14 (Karsten). solchen Berechnung theoreti wird man auf Grund dieser die sich nahezu wie 1 : 2 ve zwungen, dass das Molekül doppelt so grossen Raum ein lichen Wolframsäure; oder m Abstände der Atome in beid

sulfid erzeuge, da letzteres bekanntlich in saurer Lösung unlöslich ist. Dem ist jedoch nicht so. Leitet man einen Strom Schwefelwasserstoffgas durch die concentrirte oder verdünnte Lösung der Metawolframsäure, so bleibt letztere ungeändert. Neutralisirt man nach der Sättigung mit Ammoniak oder Schwefelammonium, so nimmt die Flüssigkeit, unter Ausscheidung von Schwefel, sofort eine schöne intensivblaue Farbe an, und nach einiger Zeit der Ruhe krystallisirt ein Ammoniumsulfowolframiat in kleinen mikroskopischen schwarzblauen Würfeln heraus. Die blaue Flüssigkeit, sowie die letzteren Krystalle enthalten offenbar Wolframoxyd in Folge einer stattgehabten Reduction; der Luft ausgesetzt oxydiren und entfärben sie sich bald. Die Zusammensetzung der krystallisirten Verbindung habe ich, ihrer geringen Stabilität halber, trotz mehrerer Versuche noch nicht feststellen können, bemerke aber, dass in derselben wahrscheinlich das erste auf nassem Wege gewonnene krystallisirte Wolframoxydsalz vorliegt.

Die Metawolframsäure bildet, wie schon bemerkt, mit den salzfähigen Oxyden der Erden und Metalle lösliche Salze (mit Ausnahme der Blei- und Quecksilberoxydulverbindung), die entweder durch directe Verbindung der Säure mit den Oxyden oder kohlensauren Salzen, oder aus der metawolframsauren Baryterde durch Wechselzersetzung mit den schwefelsauren Salzen derselben Oxyde erhalten werden können. Sie sind alle nach der allgemeinen Formel:

$$RO, 4WO_3 + x\,aq.$$

zusammengesetzt; basischere und saurere Salze existiren nicht.

12) Strontiansalz, $SrO, 4WO_3 + 8\,aq.$

Durch Eintragen von kohlensaurer Strontianerde in heisse Metawolframsäure bis zur Absättigung derselben.

Quadratoktaëder mit den Combinationen oP und $\infty P \infty$.

1,7177 Grm. des Salzes verloren beim Trocknen und Glühen 0,2044 Grm. oder 11,90 p.C. Wasser.

[redacted]

		Berechnet.		Gefunden.
$\dot{Sr}\dddot{W}_4$	=	515,8	87,76	—
8 aq.	=	72,0	12,24	11,90
$\dot{Sr}\dddot{W}_4$ + 8 aq.	=	587,8	100,00	

13) **Kalksalz**, $CaO, 4WO_3 + 10$ aq.

Wie das vorige Salz erhalten.

1,2880 Grm. Salz verloren beim Glühen 0,1970 Grm. oder 15,30 p.C. Wasser.

		Berechnung.		Gefunden.
$CaO, 4WO_3$	=	492	84,54	—
10 aq.	=	90	15,46	15,30
$\dot{Ca}\dddot{W}_4$ + 10 aq.	=	582	100,00	

14) **Magnesiasalz**, $MgO, 4WO_3 + 8$ aq.

Aus schwefelsaurer Magnesia mit wolframsaurer Baryterde dargestellt.

Schöne glänzende Krystalle, die wahrscheinlich dem monoklinischen Systeme angehören. Luftbeständig.

1,5446 Grm. derselben verloren 0,1971 Grm. oder 12,76 p.C. Wasser.

		Berechnung.		Gefunden.
$\dot{Mg}, 4\dddot{W}O_3$	=	484	87,05	—
8 aq.	=	72	12,95	12,76
$\dot{Mg}, 4WO_3$ + 8 aq.	=	556	100,00	

15) **Cersalz**, $CeO, 4WO_3 + 10$ aq.

Durch Absättigung heisser Metawolframsäure mit kohlensaurem Ceroxydul erhalten.

Luftbeständige monoklinoëdrische Prismen von blasser citronengelber Farbe.

1,0142 Grm. verloren beim Trocknen und Glühen 0,1508 Grm. = 14,87 p.C. Wasser.

1,1419 Grm. gaben 0,8580 Grm., entsprechend 75,14 p.C. Wolframsäure.

		Berechnet.		Gefunden.	
CeO	=	54	8,88	—	—
$4WO_3$	=	464	76,32	—	75,14
10 aq.	=	90	14,80	14,87	—
$\dot{C}e\dddot{W}_4$ + 10 aq.	=	608	100,00		

16) Das Didym- und

17) Lanthansalz

sind ebenfalls krystallisirbar.

18) Beryllerdesalz.

Das Salz krystallisirte in Folge seiner sehr grossen Löslichkeit erst aus der syrupsdick eingeengten Lösung in zarten Blättern, die beim Abtrocknen zwischen Fliesspapier zu einem Brei zerflossen.

19) Das Thonerde- und

20) Eisenoxydsalz

trocknen zu unkrystallisirbaren Massen ein. Ammoniak erzeugt in der Lösung des letzteren Salzes einen braunrothen Niederschlag von wolframsaurem Eisenoxyd, während ein Doppelsalz von wolframsaurem Eisenoxydammoniak in Auflösung bleibt. Die rohe Wolframsäure, wie sie aus der Behandlung des Wolframerzes mit Königswasser hervorgeht, liefert nach der Behandlung mit Ammoniak zuletzt eine gefärbte Mutterlauge, in welcher dasselbe Doppelsalz von wolframsaurem Eisenoxydammoniak enthalten zu sein scheint, und in welchem Laurent*) eine besondere Doppelsäure: „Eisenwolframsäure", angenommen hat.

21) Eisenoxydulsalz.

Metallisches Eisen löst sich in mässig verdünnter Metawolframsäure unter Wasserstoffentwickelung auf, indem gleichzeitig theilweise Reduction der Säure zu Wolframoxyd erfolgt. Letzteres bleibt in Lösung und ertheilt der

*) Laurent, *Compt. rend. XXXI, 692.* — Jahresber. für 1850. p. 306.

Flüssigkeit eine prachtvoll blaue Farbe, die jedoch (nach Entfernung des Eisens) an der Luft bald wieder durch Oxydation verschwindet Die Lösung enthält metawolframsaures Eisenoxydul, welches krystallisirbar ist, jedoch nicht in einem für die Analyse hinreichend reinen Zustande erhalten werden konnte.

22) Mangansalz, $MnO, 4WO_3 + 10$ aq.

Durch doppelte Zersetzung erhalten. Schöne Quadratoktaëder mit gerader Endfläche. Die Krystalle sind luftbeständig und von heller Bernsteinfarbe.

1,2800 Grm. des Salzes ergaben beim Glühen einen Wasserverlust von 0,1958 Grm. oder 15,29 p.C.

		Berechnung.	Gefunden.
$\dot{Mn}\overline{W}_4$ =	499,6	84,73	—
10 aq. =	90,0	15,27	15,29
$\dot{Mn}\overline{W}_4$ + 10 aq. =	589,6	100,00	

23) Zinksalz, $ZnO, 4WO_3 + 10$ aq.

Aus schwefelsaurem Zink und metawolframsaurer Baryterde erhalten.

Nicht bestimmbare, sehr leicht lösliche Krystalle.

1,1254 Grm. zwischen Fiiesspapier getrocknete Krystalle zeigten einen Glühverlust von 0,1726 Grm., entsprechend 15,34 p.C. Wasser.

Die Formel verlangt:

		Berechnung.	Gefunden.
$\dot{Zn}\overline{W}_4$ =	504,5	84,86	—
10 aq. =	90,0	15,14	15,34
$\dot{Zn}\overline{W}_4$ + 10 aq. =	594,5	100,00	

24) Cadmiumsalz, $CdO, 4WO_3 + 10$ aq.

Wie das entsprechende Zinksalz dargestellt. Luftbeständige, stark glänzende Quadratoktaëder mit der geraden Endfläche.

1,5341 Grm. des Salzes verloren beim Trocknen und Glühen 0,2224 Grm. oder 14,50 p.C. Wasser.

		Berechnet.	Gefunden.
$CdO,4WO_3$	= 528	85,44	—
10 aq.	= 90	14,56	14,50
$\dot{C}d\dddot{W}_4+10$ aq.	= 618	100,00	

25) **Nickelsalz**, $NiO,4WO_3+8$ aq.

Wie die vorigen dargestellt. Monoklinoëdrische Prisen und Tafeln.

1,1010 Grm. ergaben einen Wasserverlust von 0,1408 rm. oder 12,79 p.C.

		Theorie.	
$\dot{N}i\dddot{W}_4$	= 501	87,43	—
8 aq.	= 72	12,57	12,79
$\dot{N}i\dddot{W}_4+8$ aq.	= 573	100,00	

26) **Kobaltsalz**, $CoO, 4WO_3+9$ aq.

Durch doppelte Zersetzung erhalten. Quadratoktaëder.
1,2454 Grm. lieferten 0,1738 Grm. = 13,96 p.C. Wasser.

		Berechnet.	Gefunden.
$CoO,4WO_3$	= 502	86,11	—
9 aq.	= 81	13,89	13,96
$\dot{C}a\dddot{W}_4+9$ aq.	= 583	100,00	

27) **Kupfersalz**, $CuO,4WO_3+11$ aq.

Aus dem metawolframsauren Baryt durch Zersetzung it schwefelsaurem Kupferoxyd erhalten.

Blätter und Tafeln, die wahrscheinlich dem monolinoëdrischen Systeme angehören.

2,5733 Grm. verloren beim Trocknen und Glühen 4231 Grm. oder 16,44 p.C. Wasser.

Obige Formel verlangt:

		Berechnet.	Gefunden.
$CuO,4WO_3$	= 503,7	83,57	—
11 aq.	= 99,0	16,43	16,44
$\dot{C}u\dddot{W}_4+11$ aq.	= 602,7	100,00	

28) **Silbersalz**, $AgO,4WO_3+3$ aq.

Die beste Darstellungsweise für dieses Salz besteht ırin, die kochendheissen Lösungen äquivalenter Gewichts-

mengen von metawolframsaurem Natron und salpetersaurem Silber, unter Zusatz von einem oder zwei Tropfen Salpetersäure, zu vermischen, wenn nöthig von gefälltem gewöhnlichen Silberwolframiat abzufiltriren und krystallisiren zu lassen. Das Salz scheidet sich in dichten wachsglänzenden Krusten am Boden des Gefässes, sowie an der Oberfläche der Flüssigkeit ab. Unter dem Mikroskope erscheinen diese Krusten aus lauter zusammenhängenden kleinen Oktaëdern gebildet. Die Ausscheidung des Salzes geht trotz der Schwerlöslichkeit desselben doch nur langsam und träge vor sich und ist erst nach mehreren Tagen vollendet.

Die Resultate der Analyse sind folgende:

1,2921 Grm. verloren beim Trocknen und Glühen 0,0656 Grm. = 5,08 p.C. Wasser.

2,3108 Grm. des Salzes wurden in heissem mit Salpetersäure stark angesäuertem Wasser gelöst, das Silber mit Salzsäure ausgefällt und das Filtrat davon zur Trockne gedunstet und geglüht; es wurden so 0,5291 Grm. Chlorsilber und 1,7589 Grm. Wolframsäure erhalten.

Diese Zahlen führen zu der oben gegebenen Formel, welche verlangt:

		Berechnet.		Gefunden.	
AgO	=	116	19,11	—	18,51
$4WO_3$	=	464	76,44	—	76,12
3 aq.	=	27	4,45	5,08	—
$\mathring{A}g\ddot{W}_4$+3 aq.	=	607	100,00		

Beim Vermischen heisser Lösungen von metawolframsaurer Baryterde und salpetersaurem Silber krystallisirt ein Doppelsalz von metawolframsaurem Silberoxyd-Baryum in seidenglänzenden, büschelförmig vereinigten kurzen Prismen mit schiefer Endfläche heraus.

29) Bleisalz, $PbO, 4WO_3 + 5$ aq.

Essigsaures Bleioxyd bringt in der freien Metawolframsäure sowie in den Lösungen der Salze derselben einen unlöslichen Niederschlag hervor. Weisses flockiges in heisser Salpetersäure lösliches Salz.

1,6538 Grm. eines aus metawolframsaurem Baryt ge-
lten lufttrocknen Salzes verloren beim Glühen 0,1298
m. = 7,85 p.C. Wasser.

		Berechnet.	Gefunden.
$\dot{P}b\dddot{W}_4$	= 575	92,74	—
5 aq.	= 45	7,26	7,85
$\dot{P}b\dddot{W}_4$ + 5 aq.	= 620	100,00	

30) Quecksilberoxydulsalz, $Hg_2O, 4WO_3 + 25$ aq. (?)

Salpetersaures Quecksilberoxydul erzeugt mit den Lö-
.ngen der metawolframsauren Salze, sowie mit der freien
etawolframsäure einen weissen voluminösen Niederschlag,
:r nach dem Auswaschen und Trocknen an der Luft
hr stark zusammenschrumpft und eine citronengelbe
ırbe annimmt.

0,7010 Grm. des lufttrocknen Niederschlags hinter-
ssen beim Trocknen und Glühen 0,3621 Grm. oder
.,66 p.C. Wolframsäure.

Die oben gegebene Formel verlangt 51,73 p.C. Wol-
amsäure.

31) Metawolframsaures Aethyloxyd.

Metawolframsaures Silberoxyd und Jodäthyl wirken
:hon bei gewöhnlicher Temperatur unter merklicher
'ärmeentwickelung auf einander ein, um die Zersetzung
doch vollständig werden zu lassen, erwärmt man zuletzt
och einige Zeit auf dem Wasserbade und destillirt darauf
ıs überschüssige Jodäthyl ab. Bei der Behandlung des
ückstandes mit wasserfreiem Alkohol wird der gebildete
ether gelöst, der dann bei rascher Verdunstung in der
eere über Schwefelsäure als dickklebriger unkrystallisir-
ırer Syrup zurück bleibt. Wie rasch man aber auch
:beiten mag, so hat doch schon ein beträchtlicher Theil
:s Aethers Zersetzung erlitten und ist alsdann nicht
ıehr völlig in wasserfreiem Alkohol löslich. Wasser
:heidet sofort aus der alkoholischen Lösung ein weisses
ydrat der Wolframsäure aus; an feuchter Luft gesteht
ie alkoholische Lösung bald zu einer steifen gelblich-

[redacted]

weissen Gallerte desselben Hydrats. Lässt man die in der Leere verdunstete alkoholische Lösung längere Zeit in derselben verweilen, so trocknet der anfangs syrupartig dicke Aether zu einer grünlich gefärbten rissigen Masse ein; bei vorsichtiger Erhitzung dieser letzteren in einer Glasröhre entweichen brennbare Gase unter Zurücklassung von blauem Wolframoxyd.

Die geringe Beständigkeit dieses Aethers schien mir die Ermittelung der procentischen Zusammensetzung desselben nicht zuzulassen, denn eine Analyse würde voraussichtlich zu werthlosen Resultaten geführt haben. Man darf aber annehmen, dass der Aether die Zusammensetzung:

$$W_4 \genfrac{}{}{0pt}{}{[C_4H_5]}{H_3} O_{16}$$

besitzt und demnach als eine saure Aetherart zu betrachten ist, weil die frisch bereitete alkoholische Lösung desselben das blaue Lakmuspapier stark röthet*).

Ich hoffe durch neue Versuche, die mich zur Zeit noch beschäftigen, besonders aber durch Untersuchung der Producte, die sich bei der Einwirkung wasserfreien Ammoniakgases auf die alkoholische Lösung des Aethers bilden, Beweise für die Richtigkeit der oben gegebenen Formel zu liefern. Auch berechtigt mich ein vorläufiger kleiner Versuch zu der Hoffnung, dass das Studium des Methyläthers lohnendere Resultate geben wird, worüber ich seiner Zeit ausführlicher zu berichten gedenke.

III. Ueber Wolframoxydverbindungen.

Man kennt zur Zeit nur zwei auf trocknem Wege darstellbare Alkaliverbindungen, in welchen ausser Wolframsäure noch eine niedere Oxydationsstufe des Wolframs, „Wolframoxyd", angenommen werden. Die erste derselben wurde von Wöhler**) entdeckt und dadurch erhalten,

*) Das rothe wollige Chlorid des Wolframs (nicht das gelbe, schuppige) löst sich mit grosser Leichtigkeit in absolutem Alkohol auf; die Auflösung, die ebenfalls von Wasser sofort zersetzt wird, enthält wahrscheinlich denselben Aether.

**) Wöhler, Pogg. Ann. II, 345.

dass er auf geschmolzenes saures wolframsaures Natron Wasserstoffgas einwirken liess, wobei sich die Verbindung in prachtvollen Gold ähnlichen Würfeln abscheidet. Malaguti*), der die Verbindung später ebenfalls untersuchte, ertheilte derselben auf Grund seiner Analysen die Formel $\dot{Na}\dddot{W} + \ddot{W}\dddot{W}$. Auf Veranlassung Wöhler's hat Wright**) in neuerer Zeit gezeigt, dass dieses wolframsaure Wolframoxyd-Natron in bequemerer Weise durch Einwirkung von Zinn auf geschmolzenes saures wolframsaures Natron erhalten werden kann. Die zweite hierhergehörige, dem Wöhler'schen Salze correspondirende Kaliverbindung hat Laurent***) zuerst dargestellt. Sie krystallisirt in ausgezeichnet schönen indigvioletten Nadeln, und kann, wie ich gefunden habe, ebenfalls sehr leicht nach der Wright'schen Methode durch Einwirkung metallischen Zinns auf geschmolzenes saures wolframsaures Kali dargestellt werden.

32) Wolframsaures Wolframoxyd-Lithion.

Krystallisirt in kleinen vierseitigen Tafeln und Blättchen von der Farbe des blau angelaufenen Stahls. Man erhält das Salz durch Eintragen von Zinnstückchen in bei starker Glühhitze geschmolzenes wolframsaures Lithion (Nr. 4). Nach beendeter Einwirkung wird die Schmelze abwechselnd mit Kalilauge und verdünnter Salzsäure behandelt, wodurch die Krystalle von dem anhängenden wolframsauren Lithion befreit werden. In chemischer Beziehung verhalten sich die Krystalle genau wie die vorhergehenden Verbindungen.

33) Wolframsaures Biwolframoxyd-Natron.

Leitet man einen galvanischen Strom durch in der Glühhitze geschmolzenes, wolframsaures Natron: $\dot{Na}_2\dddot{W}_7$, welches sich in einem Porcellantiegel befindet, so tritt

---

*) Malaguti, *Ann. de Chim. et de Pharm. LX, 271;* auch Pharm. Centr. 1836. p. 206.

**) Wright, Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXIX, 221.

***) Laurent, *Ann. de Chim. et de Phys. LXVII, 219.*

[redacted]

Zersetzung des Salzes ein, und zwar auffallender Weise in der Art, dass sich ein schön krystallisirter Körper an der Anode abscheidet, während sich an der Kathode Sauerstoffgas entwickelt. Von Zeit zu Zeit ist es erforderlich, den Platindraht des erstgenannten Pols von den angesetzten Krystallen zu befreien, welches dadurch geschieht, dass man ihn rasch aus der schmelzenden Masse heraushebt und noch glühend auf ein Platinblech aufstösst. Den Draht taucht man dann abermals ein u. s. f., so lange sich noch Krystalle bilden. Zuletzt giesst man den noch flüssigen Inhalt des Tiegels aus, um noch eine auf dem Boden befindliche kleine Menge des Körpers zu erhalten.

Die zu dieser Zersetzung von mir angewandte Batterie bestand aus 6 kleinen Zinkplatinelementen.

Zur Entfernung des den gewonnenen Krystallen anhaftenden wolframsauren Natrons werden dieselben einige Zeit hindurch, zuerst mit stark verdünnter Natronlauge, dann nach Entfernung der Salzlösung abwechselnd noch mit verdünnter Salzsäure und Natronlauge digerirt und schliesslich mit Wasser gut ausgewaschen und getrocknet. Der so erhaltene Körper bildet dunkelblaue Würfel und Platten, an welchen einige Flächen rothen Kupferreflex zeigen. Die dünneren Krystalle lassen unter dem Mikroskop betrachtet, das Licht mit blauer Farbe durch. Was das chemische Verhalten der Krystalle anbetrifft, so gilt für dieselbe alles das, wodurch sich die Wöhler'sche Verbindung charakterisirt, nämlich Unangreifbar durch wässrige Alkalien und Säuren. Das spec. Gew. der Krystalle fand ich zu 7,283 bei 17° C.; sie sind also schwerer als die Wöhler'schen, die das spec. Gew. 6,617 besitzen. Es sind vollkommene Elektricitätsleiter, entwicken in Berührung mit Zink unter sehr verdünnter Schwefelsäure Wasserstoffgas und lassen sich mit Leichtigkeit galvanisch verkupfern. Auf dem Platinblech vor dem Löthrohr erhitzt oxydirt sich der Körper oberflächlich und schmilzt zum Theil, indem sich ein saures wolframsaures Natron bildet, welches durch Umhüllung einen anderen Theil der Krystalle vor Oxydation schützt, so dass es nicht gelingt, den Körper auf diesem Wege vollständig zu oxydiren.

Für die Theorie elektrolytischer Zersetzungen scheint mir die Zerlegung des wolframsauren Natrons in Sauerstoff einerseits und in eine natronhaltige Atomgruppe andererseits nicht ohne Interesse zu sein.

Die Zerlegung des Körpers behufs Ermittelung seiner chemischen Zusammensetzung habe ich auf zwei verschiedene Arten bewirkt; einmal durch Schmelzen mit Schwefel und darauf folgendes Behandeln mit Königswasser, zweitens durch Schmelzen mit Barythydrat. Die erstere schon von Malaguti bei der Analyse des Wöhler'schen Salzes benutzte Methode führte nur sehr langsam zum Ziele (da die vollständige Umwandlung des geschwefelten Körpers in Wolframsäure und schwefelsaures Natron ein 6 Tage langes Kochen mit Königswasser erforderte), während sich die Aufschliessung mit Barythydrat sehr schnell ausführen lässt.

1,9756 Grm. der Krystalle in fein geriebenem Zustande nach der Methode von Malaguti behandelt lieferten 1,8982 Grm. Wolframsäure und 0,2233 Grm. schwefelsaures Natron. Hieraus berechnen sich 76,20 p.C. Wolframmetall und 3,66 p.C. Natrium.

1,2346 Grm. wurden mit Barythydrat in einem Silbertiegel bei sehr langsam gesteigerter Hitze zusammengeschmolzen, die erkaltete Masse mit heissem Wasser behandelt, rasch filtrirt und ausgewaschen. Das Natron enthaltende Filtrat wurde zur Entfernung des überschüssigen Baryts mit Schwefelsäure bis zur Vorwaltung derselben versetzt und vom $\dot{\mathrm{Ba}}\dddot{\mathrm{S}}$ abfiltrirt; es hinterliess zur Trockne gedampft und geglüht 0,1372 Grm. $\dot{\mathrm{Na}}\dddot{\mathrm{S}}$. Der auf dem Filter verbliebene Rückstand von wolframsaurer Baryterde wurde mit Salzsäure zersetzt, die abgeschiedene $\dddot{\mathrm{W}}$ gut ausgewaschen, dann in Ammoniak gelöst, die Lösung zur Trockne gedampft und geglüht, wobei 1,1969 Grm. $\dddot{\mathrm{W}}$ erhalten wurden. Aus diesen beiden Bestimmungen berechnen sich 3,60 p.C. Natrium und 76,89 p.C. Wolframmetall.

Die vorstehenden Analysen führen zu der Formel:

$$\dot{\mathrm{Na}}\dddot{\mathrm{W}} + 2\ddot{\mathrm{W}}\dddot{\mathrm{W}},$$

welche verlangt:

	Berechnet.		Gefunden.	
W_5 =	460	77,31	76,20	76,89
Na =	23	3,87	3,66	3,60
O_{14} =	112	18,82	—	—
$\dot{Na}\dddot{W}+2\ddot{W}\dddot{W}$ =	595	100,00		

Das von mir erhaltene wolframsaure Biwolframoxyd-Natron steht demnach in einer einfachen Beziehung zu dem Wöhler'schen Salze; man hat nämlich:

$\dot{Na}\dddot{W}+\ddot{W}\dddot{W}$ (Wöhler'sches Salz),

$\dot{Na}\dddot{W}+2\ddot{W}\dddot{W}$ (neue Verbindung).

Schliesslich sei bemerkt, dass sich an die vorstehenden Wolframoxydverbindungen noch die aus den wolframsauren Alkalien durch starkes Glühen entstehenden Körper von wahrscheinlich ähnlicher Zusammensetzung werden anreihen lassen.

IV. Ueber das Atomgewicht des Wolframs.

Das Atomgewicht des Wolframmetalls kann den sorgfältig angestellten Versuchen von Schneider*), Marchand**) und v. Borch***), sowie einer Mittheilung von Dumas†) zufolge mit grosser Wahrscheinlichkeit zu 92 (für H = 1) angenommen werden. Da jedoch in letzterer Zeit die Richtigkeit dieser Zahl von Riche††) in Zweifel gezogen worden ist, insofern derselbe als Mittel aus fünf Versuchen die Zahl W = 87 ableitete, so erschien es mir, wie schon in der Einleitung dieser Arbeit hervorgehoben wurde, besonders wichtig, nochmals neue Versuche zur Feststellung des Atomgewichts des Wolframs anzustellen. Ich nahm hierzu um so eher Veranlassung, als ich in der von mir entdeckten metawolframsauren Baryterde ein Material gefunden hatte, um das Aequivalent der Wolframsäure nach einer bisher nicht angewandten Methode bestimmen zu können.

*) Schneider, Dies. Journ. L, 152.
**) Marchand, Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXVII, 261.
***) v. Borch, dies. Journ. LIV, 254.
†) Dumas, *L'Institut. 1857. No. 1246.*
††) Riche, *Ann. de Chim. et de Phys.* [3.] *T. L, 11.*

Dieses Salz, welches in einem Zustande absoluter Reinheit dargestellt werden kann, entspricht allen Anforderungen, die man an eine Verbindung, aus deren Analyse eine Atomgewichtsbestimmung abgeleitet werden soll, zu stellen hat. Es verwittert nicht an gewöhnlicher Luft, zeigt keine hygroskopischen Eigenschaften und lässt sich durch sehr einfache analytische Operationen in gut charakterisirte, genau wägbare, feuerbeständige Bestandtheile zerlegen. Eine bestimmte genau abgewogene Quantität des Salzes kann Tage lang gegen Staub geschützt der Luft ausgesetzt werden, ohne auch nur im Geringsten ihr Gewicht zu verändern.

Zu den drei ersten der nachfolgenden Bestimmungen wurde ein Salz verwendet, welches in der unter II, 10 beschriebenen Weise, vier Mal aus Salzsäure haltigem Wasser und darauf zur Entfernung des weissen Pulvers noch zwei Mal aus reinem Wasser durch fractionirte Krystallisation gereinigt war. Zu den Analysen 4 und 5 war dasselbe Salz nochmals durch zwei weitere Krystallisationen aus reinem Wasser gewonnen. Die Analysen des Salzes wurden in folgender Weise ausgeführt:

Der Wassergehalt des Salzes wurde in Platingefässen durch längeres Trochnen bei 100° C. und darauf folgendes Glühen bei allmählich gesteigerter Hitze ermittelt. Die Wägung wurde dann, nachdem nochmals scharf geglüht worden, durch eine zweite controlirt, wobei aber nur in einem Falle eine merkbare Differenz beobachtet werden konnte. Der grünlichgelbe Glührückstand besitzt keine hygroskopischen Eigenschaften. Für die Ermittellung des Baryt- und Wolframsäuregehaltes des Salzes wurde eine abgewogene Quantität des Salzes in demselben Gefässe, welches zur Abwägung diente (geräumige Platinschale mit Deckel) mit Hülfe von heissem Wasser und einem Tropfen Salzsäure gelöst, mit verdünnter reiner Schwefelsäure in sehr geringem Ueberschusse versetzt und nach etwa 3 bis 4stündigem Stehen die frei gewordene Metawolframsäure von der gefällten schwefelsauren Baryterde abfiltrirt. Für die Filtrationen dienten kleine Filtra von schwedischem Papier, die vorher mit verdünnter Salzsäure und Wasser

gut ausgewaschen waren, und deren Aschenmenge, zufolge besonderer Versuche, 0,0006 Grm. betrug. Die Trennung der Metawolframsäure von der schwefelsauren Baryterde wurde nun so bewirkt, dass nur die über dem Niederschlage stehende klare Flüssigkeit durch das Filter gegossen wurde. Der in der Platinschale verbleibende schwefelsaure Baryt wurde dann noch 10 Mal mit Schwefelsäure haltigem Wasser angerührt und nach dem Absitzen die überstehende Flüssigkeit filtrirt. Der Zusatz einer geringen Menge Schwefelsäure ist erforderlich damit der schwefelsaure Baryt sich rasch und leicht absetzt und nicht mit durch die Filtermaschen geführt wird. Nach 10maligem Auswaschen konnte nichts Feuerbeständiges mehr in dem Filtrate entdeckt werden. Schliesslich wurde der in der Platinschale befindliche schwefelsaure Baryt getrocknet, nach Zufügung der Asche des auf dem Platindeckel verbrannten Filters geglüht und gewogen.

Das die Metawolframsäure enthaltende Filtrat wurde auf dem Wasserbade in einer tarirten Platinschale zur Trockne verdampft, vorsichtig geglüht und gewogen.

Alle Wägungen wurden selbstverständlich so oft wiederholt, bis nach neuen Glühungen keine Gewichtsdifferenz mehr beobachtet werden konnte.

Die Resultate der einzelnen Bestimmungen sind folgende:

A. Bestimmungen des Wassergehaltes.

Nr. des Versuchs.	Analysirte Salzmengen.	Wasserverlust derselben nach dem Trocknen bei 100°.	Wasserverlust derselben nach dem Glühen.	Wassergehalt des Salzes in	
	Grm.	Grm.	Grm.	Grm.	p.C.
1.	2,5396	0,2247	0,1068	0,3315	13,053
2.	3,1890	0,2757	0,1406	0,4163	13,054
3.	2,5281	0,2141	0,1157	0,3298	13,045
4.	1,9447	—	0,2530	0,2530	13,010
5.	4,2865	—	0,5582	0,5582	13,022
				Mittel	13,037

Zu den Bestimmungen Nr. 1, 2, 4 und 5 wurde Salz in ausgewählten ganzen Krystallen, bei Nr. 3 in gröblich zerpulvertem Zustande verwendet.

B. Baryt- und Wolframsäurebestimmungen.

Nr. des Versuchs.	Analysirte Salzmengen. Grm.	Gefundene Menge der schwefels. Baryterde. Grm.	Gefundene Menge der Wolframsäure. Grm.	Berechneter Gehalt an Baryterde. Grm.	Procentischer Gehalt des Salzes an: Baryterde.	Procentischer Gehalt des Salzes an: Wolframs.
1.	3,8900	0,7370	2,8976	0,484170	12,447	74,488
2.	3,8131	0,7224	2,8404	0,474578	12,446	74,491
3.	3,2074	0,6088	2,3884	0,399949	12,470	74,465
4.	3,0712	0,5841	2,2874	0,383723	12,494	74,479
				Im Mittel	12,464	74,481

Für die Umrechnung der gefundenen schwefelsauren Baryterde in Baryterde diente das von Marignac und Pelouze festgestellte Atomgew. des Baryums (Ba = 68,6).

Die metawolframsaure Baryterde hat somit auf Grund dieser Bestimmungen folgende procentische Zusammensetzung:

Baryterde	12,464
Wolframsäure	74,481
Wasser	13,037
	99,982

Betrachtet man das analysirte Salz als zusammengesetzt nach der Formel:

$$BaO, 4WO_3 + 9 \text{ aq.},$$

so lässt sich das Aequivalentgewicht der Wolframsäure oder das Atomgewicht des Wolframmetalls aus den für die procentische Zusammensetzung gefundenen Zahlen in sehr verschiedener Weise ableiten, je nachdem man nämlich bald den Wasserbestimmungen, bald den Baryt- oder bald den Wolframsäurebestimmungen eine grössere Zuverlässigkeit oder auch gleichzeitig allen dreien einen für die Rechnung gleichen Werth beilegt.

Ohne auf derartige Berechnungen in erschöpfender Weise einzugehen, werde ich für jetzt nur kurz die Endresultate einiger derselben geben.

Leitet man nämlich zunächst nur aus den für das Salz gefundenen Wassermengen (= V), die sich unter A verzeichnet finden, das Aequivalentgewicht (= x) der Wolframsäure ab, so hat man:

$$V = 100 . \frac{9\,aq.}{BaO + 4x + 9\,aq.},$$

oder wenn man für die chemischen Symbole deren Atomgewicht einsetzt:

$$V = 100 . \frac{81}{76,6 + 4x + 81},$$

woraus sich

$$x = \frac{2025}{V} - 39,4$$

ergiebt.

Mit Hülfe dieser Formel berechnen sich nun aus den vorstehenden 5 Wasserbestimmungen für das Aequivalent der Wolframsäure folgende Werthe:

	Nr. des Versuchs.	Gefundener Wassergehalt des Salzes.	Aequivalentgewicht der Wolframsäure.
		p.C.	
	1.	13,053	115,737
	2.	13,054	115,725
	3.	13,045	115,832
	4.	13,010	116,249
	5.	13,022	116,106
(I.)	Im Mittel	13,037	115,930

Das Mittel dieser Werthe, 115,930, kommt der Zahl 116 so nahe, dass man letztere, aus welcher das Atomgewicht des Metalls zu $116 - 24 = 92$ folgt, unbedenklich dafür setzen kann.

Etwas andere Resultate erhält man jedoch, wenn man das Aequivalentgewicht (x) der Wolframsäure aus den procentischen Baryt- oder Wolframsäuremengen der Analysen ableitet; man findet nämlich in ähnlicher Weise, aus dem mittleren Barytgehalt (12,464)

(II.) $x = 114,243$;

aus dem mittleren Wolframsäuregehalte (74,481)

(III.) $x = 114,995$;

und ferner, wenn man beide Bestimmungen gleichzeitig in Rechnung bringt, nach der Portion:

$$BaO : WO_3 \text{ oder } 76,6 : x = 12,464 : \frac{74,481}{4}$$

(IV.) $x = 114,435$.

Aus den gefundenen analytischen Resultaten lässt sich somit der Schluss ziehen, dass das Aequivalentgewicht der Wolframsäure oder das Atomgewicht des Wolframmetalls innerhalb folgender (etwas abgerundeter) Zahlenreihen liegen muss:

	Aequivalentgewicht der Wolframsäure.	Atomgewicht des Wolframmetalls.
(I.)	116	92
(II.)	115	91
(III.)	114,5	90,5
(IV.)	114,25	90,25

Für diese verschiedenen Atomgewichte berechnet sich die procentische Zusammensetzung des analysirten Salzes unter Annahme der Formel:

$$BaO, 4WO_3 + 9\ aq.,$$

wie folgt:

	Berechnet				Gefunden im Mittel.
für	W = 90,25	= 90,5	= 91	= 92.	
Baryterde	12,464	12,443	12,403	12,323	12,464
Wolframsäure	74,357	74,399	74,482	74,646	74,481
Wasser	13,179	13,158	13,115	13,031	13,037
	100,000	100,000	100,000	100,000	199,900

Ich habe nun allen Grund, lediglich das aus den Bestimmungen des Wassergehaltes (I.) abgeleitete Atomgew.:

$$W = 92$$

als das richtige zu betrachten, da die Bestimmungen der Baryterde und der Wolframsäure wahrscheinlich mit einem constanten Fehler behaftet sind. Nimmt man nämlich an, dass bei der Zerlegung des Salzes die niederfallende schwefelsaure Baryterde eine geringe Menge Wolframsäure an sich reisst, so ist darin der Grund gegeben, wesshalb für die Barytbestimmungen zu hohe, für die der Wolframsäure dagegen zu niedrige Zahlen gefunden werden mussten. Auch erklärt sich dann gleichzeitig, wesshalb alle Analysen bei der procentischen Berechnung einen kleinen Verlust (von etwa 0,03 p.C.) nachweisen, trotzdem dieselben mit grosser Sorgfalt ausgeführt wurden.

Ohne nun meinen bisherigen Versuchen zur Feststellung des Atomgewichts des Wolframs einen grossen

[redacted]

Werth beilegen zu wollen, so glaube ich doch aus denselben folgern zu dürfen, dass den Angaben Riche's über diesen Gegenstand fehlerhafte Untersuchungen zu Grunde liegen müssen, was ich in nächster Zeit durch Veröffentlichung der Resultate einer neuen bereits begonnenen Reihe von Versuchen endgültig zu entscheiden hoffe.

Ueberblickt man die durch vorstehende Untersuchungen gewonnenen Resultate, so lassen sich aus denselben zunächst folgende allgemeine Schlüsse ziehen:

1) dass die Wolframsäure in zwei wesentlich von einander verschiedenen Modificationen auftritt;

2) dass die früher als zweifach-saure Salze (oder als Parawolframiate nach Laurent) bezeichneten Verbindungen der gewöhnlichen Modification der Wolframsäure nach der allgemeinen Formel:

$$3RO, 7WO_3 + x \text{ aq. oder besser}$$
$$2RO, 3WO_3 + RO, 4WO_3 + x \text{ aq.}$$

zusammengesetzt sind; und

3) dass die als Metawolframsäure bezeichnete lösliche Modification der Wolframsäure nur eine Reihe sauer reagirender, meist sehr löslicher Salze nach dem allgemeinen Typus:

$$RO, 4WO_3 + x \text{ aq, (oder vielleicht richtiger:)}$$
$$(RO, 3HO)4WO_3 + (x - 3) \text{ aq.}$$

zu bilden vermag.

Eine Vergleichung der Eigenschaften der gewöhnlichen Wolframsäure mit denen der Metawolframsäure berechtigt zu dem Ausspruche, dass auf dem ganzen Gebiete der Chemie nicht zwei hinsichtlich ihrer physikalischen und chemischen Eigenschaften so prägnant unterschiedenen Modificationen einer und derselben Säure existiren, was sich aus folgender Zusammenstellung leicht ersehen lässt:

Eigenschaften und Verhalten der

nlichen Wolframsäure.	*Metawolframsäure.*
wasserfreie Säure ist lbes unlösliches Pulver.	Die Säure existirt nicht im wasserfreien Zustande.
Säure besitzt 2 un- llinische Hydrate, ein und ein weisses, beide sser fast unlöslich und aum saurer Reaction.	Das Hydrat der Metawolframsäure krystallisirt in Quadratoktaëdern, die sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol sind; die farblose Auflösung zeigt eine stark saure Reaction gegen Pflanzenfarben.
Säure wird aus ihren durch die gewöhn- Mineralsäuren (aus- mmen Phosphorsäure) eichtigkeit, sowohl in älte als in der Wärme fällt.	Chlorwasserstoff- und Salpetersäure können aus ihren Verbindungen durch Metawolframsäure abgeschieden werden. Erstere Säuren zerlegen nur nach längerem Kochen die Salze der letzteren, indem diese dann in die gewöhnliche Wolframsäure übergeht.
Alkalisalze dieser sind nur zum Theil löslich ($\dot{\mathrm{Na}}$, $\dot{\mathrm{Li}}$), zum en Theil sehr schwer ($\dot{\mathrm{NH}}_4$, $\dot{\mathrm{K}}$).	Die entsprechenden Salze der Metawolframsäure sind dagegen alle in hohem Grade löslich; sie krystallisiren erst aus ihrer zur Syrupsdicke verdunsteten Lösung.
Verbindungen der amsäure mit den Oxy- ler Erden und Metalle sämmtlich unlösliche, unkrystallinische Nie- hläge; sie sind nur doppelte Zersetzung ellbar.	Fast alle Verbindungen der Metawolframsäure mit den basischen Oxyden der Erden und Metalle sind in Wasser leicht löslich und krystallisirbar. Sie können ausser durch doppelte Zersetzung auch durch directe Vereinigung der Componenten gebildet werden.

Eigenschaften und Verhalten der

gewöhnlichen Wolframsäure.	*Metawolframsäure.*
Es wurde bisher vergeblich versucht, den Aethyläther dieser Säure darzustellen.	Der leicht darstellbare Aether dieser Säure gehört den Aethersäuren an.
Es besteht eine der Säure correspondirende Sulfosäure.	Der Metawolframsäure entspricht wahrscheinlich keine correspondirende Schwefelverbindung.

u. s. w.

Ich glaube nun, dass man sämmtliche Salze der Wolframsäure nach diesen beiden Modificationen der Säure wird classificiren können, wenigstens habe ich im Verlaufe meiner Arbeiten keine Erscheinungen beobachten können, die einen zwingenden Grund abgeben, um mit Laurent die Existenz einer grösseren Anzahl von Modificationen für die Wolframsäure anzunehmen.

Was nun die von mir in der Einleitung dieser Arbeit aufgeworfenen Fragen anbelangt, so finden dieselben bis auf die Frage 2: „Ist die Wolframsäure eine einfache Säure und nicht etwa ein Gemenge sich sehr ähnlich verhaltender Säuren?“ im Verlaufe meiner Arbeit ihre Beantwortung. Für diese Frage aber bemerke ich nur kurz, dass alle meine Versuche, die Wolframsäure in verschiedenartige Säuren zu zerlegen nur dazu gedient haben, die Homogenität derselben nachzuweisen, worüber ich noch in einer besonderen demnächst erscheinenden Arbeit ausführlich berichten werde. Gleichzeitig werde ich dann die Resultate vielfacher, theilweise beendeter Untersuchungen über die Verbindungen der Metawolframsäure mit organischen Basen, über Sulfo-Wolframiate, sowie über diejenigen Salze, welche aus der Einwirkung kaustischer oder kohlensaurer Alkalien auf Metawolframiate hervorgehen (Isowolframiate nach Laurent), veröffentlichen.

XLIII.
Ueber die Zusammensetzung des Stauroliths.

Von

Rammelsberg.

(Aus d. Ber. d. Königl. preuss. Acad. d. Wissensch. zu Berlin. März 1861.)

Längst schon hat der Staurolith das lebhafte Interesse der Mineralogen auf sich gelenkt, einmal durch seine Krystallform, sodann durch seine Zusammensetzung. Jene wurde von Weiss so gedeutet, dass sie aus Formen des regulären Systems entsprungen wäre, bei welchen eine physikalische Differenz in gewissen Richtungen sich eingesetzt hätte, allein trotz des grossen Interesses einer solchen Deduction haben spätere genauere Messungen gezeigt, dass es sich nur um Annäherungen an gewisse Neigungswinkel regulärer Formen handelt.

Die chemische Zusammensetzung des Stauroliths war, nachdem frühere Arbeiten von Vauquelin, Klaproth, Collet-Descotils, Thomson und Marignac sehr abweichende Resulsate geliefert hatten, in den Jahren 1844 und 1846 in H. Rose's Laboratorio mehrfach und insbesondere von Jacobson mit grosser Sorgfalt untersucht worden. Hieraus hatte sich das merkwürdige Resultat ergeben, dass von den drei Hauptbestandtheilen des Minerals die Kieselsäure von 27 bis 40 p.C., die Thonerde umgekehrt von 55 bis 44 p.C. differirte, während das Eisenoxyd immer zwischen 15 und 18 p.C. ausmachte. Jacobson hatte zugleich die interessante Bemerkung gemacht, dass das specifische Gewicht der Staurolithe um so kleiner ist, je reicher an Säure sie sind.

Auf Grund dieser Untersuchungen glaubte man bis jetzt, die Staurolithe seien Verbindungen von m At. $\bar{\dddot{R}}(\frac{5}{6}\dddot{Al}+\frac{1}{6}\bar{\dddot{Fe}})$ und n At. Kieselsäure, und nahm, um diess

zu erklären, theils zu der Annahme, Kieselsäure und Thonerde seien isomorph, oder richtiger: Silicate $\dddot{R}_m\ddot{Si}_n$ seien diess, seine Zuflucht, oder man stellte willkührlich einige einfache Silicate auf, durch deren Vereinigung in verschiedenen Verhältnissen die einzelnen Staurolithe entstanden sein sollten.

Das schon längst beobachtete constante Vorkommen der Magnesia im Staurolith brachte mich auf die Vermuthung, das Eisen sei theilweise oder ganz als *Oxydul* vorhanden, während alle Untersucher bisher es ohne weiteres als Oxyd genommen haben. Nachdem vorläufige Prüfungen mir gezeigt hatten, dass der Staurolith in der That überwiegend Eisenoxydul und nicht Oxyd enthält, habe ich eine Reihe von zehn Abänderungen vollständig analysirt, dabei auf die scharfe Trennung der drei Hauptbestandtheile besonders geachtet, das Eisenoxydul aber volumetrisch bestimmt.

I. Massachusets (wahrscheinlich von Chesterfield). Schwarz. Spec. Gew. = 3,772.
II. Gotthardt.
III. Ebendaher.
IV. Franconia, New-Hampshire. Dunkelbraun. Spec. Gew. = 3,764.
V. Goldenstein, Mähren. Braun. Spec. Gew. = 3,660—3,654.
VI. Litchfield, Connecticut. Schwarz. Spec. Gew. = 3,622.
VII. Airolo. (Von Jacobson untersucht.)
VIII. Lisbon, New-Hampshire. Gelbbraun. Spec. Gew. = 3,413.
IX. Bretagne.
X. Pitkäranta, Finland. Grosse graue Krystalle. Spec. Gew. = 3,265.

Einen Theil des Materials verdanke ich der gefälligen Mittheilung der Herren G. Rose und Tamnau.

	I.	II.	III.	IV.	V.
Kieselsäure	28,86	29,60	35,05	35,36	35,15
Thonerde	49,19	48,53	44,18	48,67	44,02
Eisenoxyd	3,20	4,25	5,21	2,27	0,88
Eisenoxydul	13,32	11,50	11,48	13,05	12,16
Manganoxydul	1,28	0,96	—	—	1,41
Magnesia	2,24	3,12	2,86	2,19	3,06
Glühverlust	0,43	0,76	0,95	0,27	1,27
	98,52	98,72	99,37	101,81	97,95

	VI.	VII.	VIII.	IX.	X.
Kieselsäure	36,62	43,26	49,10	50,75	51,32
Thonerde	42,92	40,45	37,70	34,86	34,30
Eisenoxyd	1,85	2,40	—	2,86	—
Eisenoxydul	12,80	10,92	10,69	10,45	11,01
Manganoxydul	0,70	—	—	—	0,42
Magnesia	2,93	2,09	1,64	1,80	2,32
Glühverlust	1,00	0,45	0,68	0,38	0,59
	99,82	99,57	99,81	101,10	99,96

Diese Untersuchungen bestätigen die grossen Schwankungen, vorzüglich im Gehalt an Kieselsäure, deren Menge, in Uebereinstimmung mit älteren Versuchen, noch um 10 p.C. grösser gefunden wurde, als es bei den Analysen Jacobson's der Fall war. Sie zeigen aber auch, dass Staurolithe, denen man einen und denselben Fundort zuschreibt, durchaus nicht gleiche Zusammensetzung haben, wie die Beispiele vom Gotthardt, von Airolo und der Bretagne lehren.

Eine Berechnung des Sauerstoffs ergiebt, dass derjenige der Basen $\dot{R}$ und $\dddot{R}$ sich fast immer $= 1 : 6$ verhält, dass aber der Sauerstoff der Säure dann von nahe 4 bis 9 variirt, so dass der allgemeine Ausdruck des Stauroliths $(\dot{R}\dddot{R}_2)\ddot{Si}_n$ ist.

Hiernach umfasst der Staurolith eine ähnliche Gruppe isomorpher Verbindungen, wie der Feldspath, welcher auch nur als $(\dot{R}\dddot{R})\ddot{Si}_n$ bezeichnet werden kann. Wenn die Analysen für die Zahl n keine sehr einfache Werthe geben, so dürfte der Grund darin liegen, dass einzelne Krystalle, ja vielleicht selbst einzelne Theile eines Krystalls eine verschiedene Zusammensetzung haben, weil, wie diess von den Gruppen des Glimmers und Turmalins bekannt ist, auch isomorphe Verbindungen, welche stöchiometrisch verschieden, wiewohl ähnlich sind, neben und über einander krystallisiren.

Der kleine, zuweilen selbst fehlende Gehalt an Eisenoxyd könnte die Vermuthung erregen, es sei diess überhaupt eine secundäre Bildung, der Staurolith ursprünglich nur ein Silicat von Thonerde und Eisenoxydul (Magnesia). Berechnet man unter dieser Voraussetzung die Sauerstoffproportionen, so findet man zunächst für $\dot{R}$ und $\dddot{Al}$ die

von $\frac{2}{3} : 3 = 2 : 9$, so dass also der gemeinsame Bestandtheil, gleichsam das Radical der Staurolithe, $= \dot{R}_2\dddot{Al}_3$ wäre. Die ganze Proportion bewegt sich zwischen den Extremen $\frac{2}{3} : 3 : 2 = 2 : 9 : 6$ und $\frac{2}{3} : 3 : 5 = 2 : 9 : 15$, mit Zwischengliedern, deren genaue Erkennung natürlich eben so schwer wie im ersten Fall ist. Die Staurolithformel ist aber nun: $(\dot{R}_2\dddot{Al}_3)\ddot{Si}_n$.

Um den einzelnen Staurolithen, auf Grund der Analysen, sogenannte rationelle Formeln zu geben, werden die drei einfachen Sättigungsstufen

$$\dot{R}_4\ddot{Si} \text{ und } \dddot{R}_4\ddot{Si}_3$$
$$\dot{R}_2\ddot{Si} \text{ und } \dddot{R}_2\ddot{Si}_3$$
$$\dot{R}\,\ddot{Si} \text{ und } \dddot{R}\,\ddot{Si}_3$$

vollkommen ausreichen.

XLIV.

Nachträgliche Bemerkungen zu der Abhandlung: „Der Gasprüfer etc.“

Von

O. L. Erdmann.

In der Beschreibung meines Gasprüfers, dies. Journ. LXXX, 241, habe ich mich auf eine später zu veröffentlichende ausführlichere und mit Belegen versehene Beschreibung des Instruments bezogen. Diese ist nunmehr in den Sitzungsberichten der Königl. bayerischen Academie der Wissenschaften 1860 erschienen. Ich lasse hier die der Beschreibung beigegebenen *Belege* im Auszuge folgen, so weit nicht die darin enthaltenen Resultate schon in den früheren Abhandlungen, LXXX, 241 und LXXXI, 177, mitgetheilt sind.

I.

Bei Versuchen über Gasproduction, welche in der Leipziger Gasanstalt angestellt wurden, und über deren Resultate ich später Einiges veröffentlichen werde, wendete ich zu den photometrischen Versuchen zum Theil Flachbrenner aus Speckstein, sogen. Lavabrenner an, welche bei 1,5 Zoll Druck 4—4½ Cub.-F. per Stunde consumirten. Die geringste Verschiedenheit in der Breite des Schnittes äusserte bei der Anwendung des Brenners einen sehr merklichen Einfluss auf die Lichtwirkung desselben Gases. Ein solcher Brenner, welcher 4 Cub.-F. per Stunde consumirte, diente bei Prüfung eines Gases aus Zwickauer Steinkohlen und bewährte sich dabei sehr günstig. Als aus demselben Brenner sodann Gas aus Boghead-Kohle brennen sollte, erwies er sich für dieses Gas ganz unbrauchbar, er gab eine russende Flamme, und es musste, um die Leuchtkraft dieses Gases zur Geltung zu bringen, ein engerer Brenner von nur 3 Cub.-F. Consum benutzt werden, aus welchem das Gas der Zwickauer Kohle sehr unvortheilhaft mit grosser dunkler Basis der Flamme und geringer Lichtentwickelung brannte.

Auch bei Versuchen über die Leuchtkraft von Gasen aus verschiedenen Perioden der Gasentwickelung, wobei Argandbrenner angewendet wurden, habe ich wiederholt gefunden, dass das in der ersten Stunde entwickelte Gas mit einer trüben, rothen, zur Rauchbildung geneigten Flamme brannte und bei der photometrischen Prüfung geringere Leuchtkraft zeigte, als das Gas aus späteren Perioden. Wurden dann die Gase der verschiedenen Perioden, die von Stunde zu Stunde gesammelt waren, gemengt und das Leuchtvermögen des Gemenges bestimmt, so ergab sich dasselbe oft wesentlich grösser als das aus den Lichtstärken der Gemengtheile berechnete. Der Grund ist einfach der, dass die gewöhnlichen Brenner, welche die günstigste Einrichtung für die höchste Lichtentwickelung aus dem gewöhnlichen Gase — welches durch das Gemenge repräsentirt wird — besitzen oder doch besitzen sollen, nicht die geeignetsten sind für das an schweren

Kohlenwasserstoffen reichere, leichter Russ bildende Gas der ersten Periode.

Dieser für die Gastechnik hochwichtige Gegenstand ist auch von Herrn Professor Pettenkofer in einem Gutachten über die Leipziger Gasanstalt (s. Leipziger Tageblatt, ausserordentliche Beilage zu Nr. 92 vom Jahre 1860) hervorgehoben worden. Herr Prof. Pettenkofer sagt am angeführten Orte Folgendes: „Die Helligkeit von 13 Kerzen für eine Leipziger Gasflamme von 5,75 sächs. Cub.-F. in der Stunde setzt den geeigneten Brenner voraus. Ich habe, um dieses Resultat zu erhalten, aus mehreren Brennern denjenigen ausgewählt, welcher diese Gasmenge am vortheilhaftesten brannte. Mir wurden Brenner übergeben, welche dieses Gasquantum viel ungünstiger, nur bis zu 9 Kerzen Helligkeit brannten. Ich glaube bei dieser Gelegenheit darauf hinweisen zu müssen, dass die Gastechniker alle Sorgfalt darauf verwenden sollten, die geeignetsten Brenner für verschiedenes Consum, gemäss der durchschnittlichen Beschaffenheit ihres Gases, zu suchen und den Consumenten in die Hand zu geben. Wo diess geschieht, kann die Selbsttäuschung mit sogenannten Sparbrennern nicht um sich greifen, und man kann sicher darauf rechnen, dass dort, wo sie Boden finden, das Publikum von der Gasdirection nicht die für das specielle Gas geeigneten einfachen Brenner erhält oder auch nicht verlangt u. s. w.“

Ich kann mich diesen Aeusserungen im Allgemeinen nur vollkommen anschliessen. Die sogenannten Gassparer u. s. w. haben alle nur die Wirkung, den Luftzutritt zur Flamme zu vermindern und demzufolge die glühenden Kohletheilchen, welchen die Flamme ihre Leuchtkraft verdankt, länger unverbrannt in der Flamme schwebend zu erhalten. Ihre günstige Wirkung ist unter Umständen unleugbar und sie können den Fehlern in der Einrichtung der Brenner und anderen ungünstigen Verhältnissen entgegenwirken. So strömt z. B. in Leipzig das Gas in Folge der den Verhältnissen nicht mehr entsprechenden Dimensionen der Röhren im Allgemeinen unter zu starkem Drucke aus, und in Folge der raschen Einströmung in die

Luft verbrennt das Gas aus manchen Brennern zu schnell und vollständig. In diesem Falle kann ein sogenannter *Gassparer* (Patent New-York A. C.) d. i. ein breiter auf den Glascylinder des Argandbrenners aufgesetzter durchlöcherter Ring, welcher den Luftzug mindert, sich nützlich beweisen. In der That habe ich gefunden, dass die Leuchtkraft einer 2 Zoll hohen Argandflamme beim Aufsetzen eines solchen Sparers von 9 auf 11 Lichtstärken stieg. Als ich aber die Flamme vergrösserte, so dass das Missverhältniss zwischen der Menge des Gases und der zuströmenden Luft aufgehoben wurde, zeigte der Gassparer keine Wirkung mehr. Dieselbe Bewandniss hat es mit den Zwillingsbrennern. Hat man zwei kleine flache Gasflammen aus engen Schnitten neben einander brennend auf der einen Seite eines Bunsen'schen Diaphragma mit der Normalkerze ins Gleichgewicht gesetzt, und neigt man sodann diese Flammen mit den oberen Rändern gegen einander, so dass sie nur eine Flamme bilden, so ist sofort das Gleichgewicht mit der Normalkerze aufgehoben und das Leuchtvermögen der Doppelflamme ist gewachsen. Jedenfalls würde aber das gleiche Leuchtvermögen von dem Gase in einem einfachen Brenner mit weiterem Schnitte ebenfalls entwickelt werden. Immer wird es darauf ankommen, nicht mehr Luft mit dem brennenden Gase sich mischen zu lassen, als nothwendig ist, die Temperatur auf den Punkt zu erhöhen, bei welchem der ausgeschiedene Kohlenstoff des Gases in der Flamme lebhaft glühen und Licht reflectiren kann.

Andererseits muss man aber auch vermeiden, sich der Grenze allzu sehr zu nähern, bei welcher die Flamme zu russen beginnt, d. h. bei welcher die ausgeschiedenen Kohlenstofftheilchen nicht mehr zum lebhaften Glühen gelangen und endlich sogar unverbrannt entweichen. Hat eine Gasanstalt die für eine gewisse Qualität ihres Gases geeignetsten Brenner ausgemittelt, so muss sie bemüht sein, in dieser Qualität so wenig als möglich Schwankungen eintreten zu lassen. Ich habe hier wiederholt die Erfahrung gemacht, dass man die Flammen „trübe und roth" fand, während der Gasprüfer einen ungewöhnlich hohen

[redacted]

Gehalt des Gases anzeigte, z. B. 37—38°. An einem Abende dagegen, an welchem der Prüfer nur 33° gab, erschienen mehreren von mir befragten Personen die Flammen weiss. Offenbar ist die Brennereinrichtung letzterem Gehalte, bei dem stattfindenden Drucke, angemessen, dem höheren nicht. In dieser Beziehung wird der Gasprüfer in Verbindung mit photometrischen Bestimmungen den Gastechniker bei der Wahl der Brenner leiten müssen.

Da die Ergebnisse der photometrischen Bestimmungen wenigstens eben so sehr von der Beschaffenheit der Brenner als von der des Gases abhängen, habe ich ganz davon abgesehen, die Angaben des Gasprüfers auf Lichtstärken zu beziehen und nur durch wenige später mitzutheilende Versuche mich überzeugt, dass eine solche möglich ist, insofern für jedes Gas der *geignete* Brenner ausgemittelt wird.

Die im Folgenden erwähnten photometrischen Bestimmungen sind mit dem Bunsen'schen Photometer ausgeführt. Zur Vergleichung dienten Stearinkerzen (5 Stück per Pfund), welche per Stück in der Stunde 8,95 Grm. verbrannten. Die Flamme wurde 1¼ Zoll sächs. = circa 36 Mm. hoch erhalten, aber in der Regel die Vergleichung nicht mit der Kerze angestellt, sondern dieselbe durch eine Gasflamme von gleicher Wirkung ersetzt*). Da es sich nur um die Gewinnung von Verhältnisszahlen handelte, war die angewendete Methode genügend, wenn sie nur immer auf ganz gleiche Weise benutzt wurde.

II.

Man pflegt das specifische Gewicht des Leuchtgases aus den Ausströmungsgeschwindigkeiten des Gases in Vergleich mit atmosphärischer Luft nach dem Gesetze zu berechnen, dass die Quadrate der Ausströmungszeiten zweier

*) Beiläufig sei hier bemerkt, dass die englischen Normalkerzen durchaus nicht immer von gleicher Beschaffenheit und überdiess oben wesentlich schwächer als unten sind. Der obere Durchmesser einer solchen Kerze fand sich = 20,5 Mm., der untere 22 Mm. Ein 10 Mm. langes Stück vom oberen Ende enthält demnach 322 Cub.-Mm., ein Gleiches vom unteren Ende 345 Cub.-Mm.

Gase direct proportional sind den Dichten derselben. Bei einer grossen Anzahl von Versuchen, in welchen die Dichten von Leuchtgasen mittelst des auf das angegebene Princip gegründeten Blochmann'schen Apparates bestimmt wurden, habe ich die Ueberzeugung gewonnen, dass die Ermittelung der Dichten nicht mit Sicherheit zur Werthsbestimmung des Leuchtgases dienen könne. Einige Belege hierzu werde ich unter Nr. III. bei Vergleichung der Angaben meines Gasprüfers mit photometrischen Bestimmungen mittheilen.

Bei meinen oben erwähnten Versuchen, bei welchen auch die anzuführenden Ergebnisse erhalten wurden, wendete ich keinen Exhaustor an. Wo Exhaustoren in den Gasanstalten eingeführt sind, können diese Veranlassung dazu werden, dass sich dem Gase bedeutende Mengen von Stickstoff beimengen, denn wenn der Exhaustor bei Anwendung von Thonretorten so kräftig wirkt, dass er eine Verdünnung der Luft in der Retorte gegen Ende der Vergasung bewirkt, so saugt er durch die Risse der Retorte Luft aus dem Feuerraume und mischt diese dem Leuchtgase bei. Ich habe in der hiesigen Gasanstalt an dem aus einer Retorte in den Condensator führenden Gasableitungsrohre einer Retorte ein Manometer anbringen lassen. Bei Beobachtung desselben ergab sich, dass zwar im Beginne der Gasentwickelung, während das Manometer 5 Zoll Unterdruck im Condensator anzeigte, noch ein Ueberdruck bis zu mehreren Zollen in der Retorte selbst stattfand, dass aber gegen Ende der Entwickelung ein Unterdruck in der Retorte bis über 1 Zoll eintrat, der auch durch rascheren Gang der Dampfmaschine noch bedeutend vermehrt werden konnte. Es ist klar, dass unter solchen Umständen der Exhaustor Stickstoff und Kohlensäure in die Retorte saugen und das Gas verunreinigen musste. Der hohe Stickstoffgehalt, welchen mehrere zuverlässige Analysen von Leuchtgasen nachweisen, hat vielleicht zum Theil in der Wirkung von Exhaustoren in Verbindung mit Thonretorten seinen Grund.

III.

Ich hatte ein Exemplar des von Herrn Prof. Heintz in Halle construirten Verbrennungsapparates zur organischen Elementaranalyse — welchen ich beiläufig als sehr praktisch empfehlen kann — durch Vermittelung des Erfinders aus Halle erhalten. Herr Prof. Heintz hatte denselben selbst in Halle geprüft und gut befunden. Als ich ihn aber hier in Gebrauch nehmen wollte, zeigten sich die Flammen stark leuchtend, es mussten die Ausströmungsöffnungen für das Gas zum Theil verstopft, die übrigen enger gemacht werden, worauf erst der Apparat sehr gute Wirkung gab. Offenbar musste das hier angewendete Gas besser, d. h. reicher an schweren Kohlenwasserstoffen sein, als das, womit der Apparat früher geprüft worden war. Diese Erfahrung bildete den Ausgangspunkt der Versuche, welche mich zur Construction eines auf das Princip der Luftbeimischung gegründeten Instrumentes zur Prüfung des Leuchtgases führten.

Ich will in Folgendem einige Reihen von Versuchen mittheilen, welche bei Anwendung der oben beschriebenen Einrichtung des Apparates erhalten worden sind und dieselbe rechtfertigen mögen.

A.

Vergleichung der Angaben des Gasprüfers mit photometrischen Bestimmungen.

Zu diesen Versuchen dienten zwei Apparate, welche engere Schlitze hatten als diejenigen, welche ich gegenwärtig benutze. Ich führe diess an, weil die erhaltenen Zahlen nicht mit den Graden der jetzt von mir angenommenen Scala verglichen werden können. Beide stimmten sogar unter einander nicht überein. Es ist diess aber gleichgültig, da es nur darauf ankam, Verhältnisszahlen bei jedem einzelnen Versuche zu erhalten.

Leuchtgas aus Zwickauer Steinkohlen).*

Product der 1. Stunde.

Spec. Gew.: 0,579.

Photometrische Bestimmung, bei einem Consum von 3 Cub.-F. sächs. und 1,5 Z. Druck: im Mittel 18,3 Lichtstärken.

Gasprüfer: im Mittel 62°.

Product der 2. Stunde.

Spec. Gew.: 0,567.

Photometrische Bestimmung: 16,9 Lichtstärken.

Gasprüfer: im Mittel 56,3°.

Product der 3. und 4. Stunde.

Spec. Gew.: nicht bestimmt.

Photometrische Bestimmung im Mittel: auf 3 Cub.-F. Consum reducirt: 12 Lichtstärken.

Gasprüfer: 41°.

Die gefundenen Lichtstärken stehen zu einander ganz nahe in dem Verhältniss der beobachteten Grade des Gasprüfers.

Lichtstärken: 18,3 : 16,9 : 12.

Gasprüfer: 62 : 56,3 : 41.

Die aus den ersten Stunden berechneten Zahlen für die beiden folgenden würden sein:

62 : 57 : 40,6.

Leuchtgas aus Zwickauer Kohlen.

Product der 1. Stunde.

Spec. Gew.: 0,64.

Photometrische Bestimmung bei 4 Cub.-F. Consum und 1,5 Z. Druck 21,05 Lichtstärken.

Gasprüfer. Bei dieser und der folgenden Versuchsreihe diente ein Prüfer mit anderer Scala als bei der vorhergehenden; Mittel: 80,25°.

---

*) Zu den photometrischen Versuchen wurden immer die für jedes Gas passendsten Brenner ausgesucht und das Consum auf das angegebene reducirt.

[redacted]

Product der 2. Stunde.

Spec. Gew.: 0,58.

Photometrische Bestimmung auf 4 Cub.-F. reducirt: 21,7 Lichtstärken.

Gasprüfer: Mittel 83.

Product der 3. Stunde.

Spec. Gew.: 0,42.

Photometrische Bestimmung. Consum auf 4 Cub.-F. sächs. 9 Lichtstärken. (?)

Gasprüfer: 39°.

Lichtstärken: 21 : 21,7 : 9.

Gasprüfer: 80 : 83 : 39.

Die für die zweite und dritte Stunde berechneten Zahlen würden sein:

82,6 : 36.

Leuchtgas, erhalten aus 120 Pfd. Zwickauer und 30 Pfd. Boghead-Kohle.

Product der 1. Stunde.

Spec. Gew.: 0,71.

Photometrische Bestimmung: (3 Cub.-F. Consum bei 1 Z. 5 L. Druck) 22,7 Lichtstärken.

Gasprüfer: 96°.

Product der 2. Stunde.

Spec. Gew.: 0,62.

Photometrische Bestimmung: Mittel, 23,3 Lichtstärken.

Gasprüfer: 97,5*).

Product der 3. Stunde.

Spec. Gew. 0,44.

Photometrische Bestimmung: 8,88 Lichtstärken.

---

*) Der Umstand, dass meist das Product der zweiten Stunde sich besser als das der ersteren ergab, kann zum Theil darin liegen, dass die Gase in einem grossen Versuchsapparate dargestellt wurden, der für jeden Versuch mit neuem Reinigungsmaterial versehen wurde und wahrscheinlich in der ersten Stunde noch nicht frei von atmosphärischer Luft war.

Gasprüfer: 38,5.
Lichtstärken: 22,7 : 23,3 : 8,9.
Gasprüfer: 96 : 97,5 : 38,5.
Berechnung nach der Lichtstärke der 1. Stunde:
98,5 : 37,6.

B.
Die Scala des Gasprüfers.

Die Grade der Scala drücken keine absoluten Werthe aus. Der Spalt durch welchen die Luft eintritt, ist überall gleich weit, die Länge der Oeffnung giebt das Maass der Luft, welche zur Flamme tritt, und die Grade der Scala geben bei der Prüfung von Leuchtgasen nur die relativen Werthe desselben an, unter der Voraussetzung, dass die zur Zerstörung des Leuchtvermögens erforderliche Luftmenge diesem Leuchtvermögen direct proportional sei. Diese Voraussetzung musste durch Versuche mit Mischungen brennbarer Gase in bekannten Verhältnissen geprüft werden, und sie hat sich dabei sehr annähernd als richtig erwiesen.

Zur Herstellung der Gasmenge diente ein circa 12000 C.C. fassendes Gasometer, dessen Einrichtung ich Bd. LXXXI, p. 177 angegeben habe.

1) *Leuchtgas mit ölbildendem Gas.*

Das hiesige Leuchtgas forderte in den Monaten März und April 1860, in welchen ich das Gas oft geprüft habe, von 35—37 Grade Spaltöffnung. Ich drücke diese Beschaffenheit aus, indem ich ein Gas als 35—37grädig etc. oder als Gas von 35° u. s. w. bezeichne.

Mit Leuchtgas, dessen Grädigkeit jeden Tag bestimmt und nach seinem Gehalte in Rechnung gebracht wurde, mischte ich reines ölbildendes Gas. Die Bereitung desselben geschah nach Mitscherlich's Verfahren durch Einleiten von Alkoholdampf in ein Gemenge von 100 englischer Schwefelsäure mit 30 Wasser bei 160—162°. Das Gas wurde nach Liebig's Vorschrift durch Schwefelsäure von etwa vorhandenem Aetherdampf gereinigt, wobei die Schwefelsäure sich nicht unbedeutend bräunte. Das Gas

[redacted]

wurde durch ein Gemenge von rauchender mit wasserfreier Schwefelsäure vollständig absorbirt, was mit ölbildendem Gase, das nach anderen Methoden bereitet wurde, nie der Fall war.

95	Leuchtgas	von	35°	mit	5	ölbildendem	Gas	gab	38,5°.
90	„	„	35°	„	10	„	„	„	42,7°.
87,5	„	„	36°	„	12,5	„	„	„	45,2°.
85	„	„	35°	„	15	„	„	„	46,5°.
80	„	„	35°	„	20	„	„	„	50,3°.

Die angegebenen Zahlen sind Mittelzahlen, welche immer aus 3—5 Versuchen berechnet wurden, die um höchstens 1° differirten. Berechnet man aus diesen Zahlen den Wirkungswerth des ölbildenden Gases, so ergiebt sich derselbe im Mittel für je 5 p.C. ganz nahe = 5,5°; wie folgende Vergleichung obiger gefundener Zahlen mit den berechneten zeigt:

Gefunden.	Berechnet.
38,5	38,7
52,7	42,5
45,2	45,3
46,5	46,2
50,3	50,0

Man sieht, dass eine überraschende, fast vollkommene Uebereinstimmung zwischen Beobachtung und Berechnung stattfindet. Die Bruchtheilgrade habe ich angeführt, wie sie sich aus der Berechnung ergaben; die Beobachtung ist nur in besonders günstigen Fällen bis auf ¼° genau auszuführen.

2) *Leuchtgas mit Wasserstoffgas.*

Wie in der vorhergehenden Versuchsreihe die Leuchtkraft von Leuchtgas durch Zusatz von ölbildendem Gas erhöht wurde, so wurde sie in den folgenden Versuchen durch Zusatz von Wasserstoffgas vermindert, um zu sehen, ob auch bei geringhaltigen Gasen noch die beobachtete Proportionalität stattfinde. Die gefundenen Zahlen sind auch hier wie überall Mittelzahlen.

	Gef.	Berechn.
90 Leuchtgas von 38° mit 10 Wasserstoffgas gaben	34,1°,	34,2°.
80 Leuchtgas von 36° mit 20 Wasserstoffgas gaben	29,2°,	28,8°.
70 Leuchtgas von 36° mit 30 Wasserstoffgas gaben	26,5°,	25,2°.
60 Leuchtgas von 36° mit 40 Wasserstoffgas gaben	24°,	21,6°.

Die beiden letzten Versuche sind mit Mischungen angestellt, die nicht mehr als Leuchtgase betrachtet werden können. *Unter 28° sind, wie sich hier so wie bei anderen Mischungen ergeben hat, die Messungen nicht mehr mit gleicher Schärfe wie bei reicheren Gasen möglich,* und zwar um so weniger, je minder leuchtend die Flammen sind. Die ersten Versuche zeigen die gleiche Proportionalität, wie sie sich in der ersten Reihe herausgestellt haben.

3) *Versuche mit decarburirtem Gas.*

Unter decarburirtem Gas verstehe ich ein Leuchtgas, welchem durch ein Gemisch von rauchender mit wasserfreier Schwefelsäure die leuchtenden Bestandtheile mehr oder weniger vollständig entzogen sind. Ich erhielt dasselbe, indem ich Leuchtgas zuerst durch eine Bunsen'sche Waschflasche, die mit Schwefelsäure gefüllt war und dann durch mehrere mit Bimsteinstücken und Schwefelsäure gefüllte Uförmige Röhren gehen liess. Wenn das Gas auf diese Weise vollständig oder fast vollständig der schweren Kohlenwasserstoffe beraubt ist, zeigt dasselbe am Prüfer 20—21°. Die Flamme hat aber keine scharfe Begrenzung, die Einstellung der Höhe, so wie die Beobachtung des Verschwindens der Leuchtkraft sind schwierig und nicht sicher. Mischungen von solchem Gas mit kleineren Mengen von ölbildendem Gas gaben desshalb keine genügenden Resultate.

80 decarburirtes Gas von ca. 21° mit 20 ölbildendem Gas gab 39°, berechnet 38,8°.

70 decarburirtes Gas von ca. 21° mit 30 ölbildendem Gas gab 48°, berechnet 47,7°.

60 decarburirtes Gas von ca. 21° mit 40 ölbildendem Gas gab 57—58°, berechnet 57,6°.

Letzter Versuch nicht genau, die Flamme ist zuckend und zum Zurückschlagen geneigt.

Zu den folgenden Versuchen wurde ein schneller durch die Säure geleitetes, weniger vollständig decarburir-Gas verwendet. Dasselbe zeigte 27—28°.

95 decarburirtes Gas +5 ölbildendem Gas gaben 31°, berechnet 31,3°.

90 decarburirtes Gas mit 10 ölbildendem Gas gaben 37°, berechnet 36,7°.

70 Leuchtgas von 36° mit 30 decarburirtem Gas gab 33,6°, berechnet 30,3°.

4) *Oelbildendes Gas mit Wasserstoffgas.*

Mischungen von Wasserstoff mit ölbildendem Gas gaben keine grosse Schärfe; die Mischung muss mindestens 20 p.C. ölbildendes Gas enthalten, um eine gut begrenzte Flamme zu bilden. Die folgenden Zahlen sind die Mittel zahlreicher in mehreren Reihen angestellter Versuche, die indessen nicht sehr nahe übereinstimmten.

Die berechneten Zahlen beziehen sich auf den durch die Versuchsreihe 1 gefundenen Wirkungswerth des ölbildenden Gases.

99 Wasserstoff mit 20 ölbildendem Gas (23—27°) Mittel 24,3, berechnet 22°.

75 Wasserstoff mit 25 ölbildendem Gas (28—29°) Mittel 28,5, berechnet 27,5°.

70 Wasserstoff mit 30 ölbildendem Gas (34—38°) Mittel 36,4, berechnet 33°.

60 Wasserstoff mit 40 ölbildendem Gas (34—38°) Mittel 36,3, berechnet 44°.

50 Wasserstoff mit 50 ölbild. G., bei ungefähr 56 schlägt die Flamme zurück, ohne noch vollständig lichtlos zu sein.

Man sieht, dass besonders bei den an ölbildendem Gas ärmeren Mischungen im Verhältniss zu viel Sauerstoff zur Verbrennung von Wasserstoff verwendet und dadurch die Proportionalität gestört wird.

5) *Sumpfgas.*

Die Versuche mit decarburirtem Leuchtgase hatten gezeigt, dass dasselbe mehr Luft zur vollständigen Zerstörung seiner Leuchtkraft brauchte, als eine Mischung von ölbildendem Gas mit Wasserstoff von gleicher Leuchtkraft. Ein decarburirtes Gas zeigte z. B. 22°. Diess würde einer Mischung von Wasserstoff mit 18 p.C. ölbildendem Gas entsprechen, aber eine oberflächliche Vergleichung zeigt, dass letztere Mischung ein weit grösseres Leuchtvermögen als das decarburirte Gas besitzt. Daraus ging hervor, dass das Sumpfgas, welches im decarburirten Gas enthalten ist, nicht mit ölbildendem Gase verglichen oder auf eine Mischung von ölbildendem Gase mit Wasserstoff von gleichem Kohlenstoffgehalte als das Sumpfgas reducirt werden kann.

Reines Sumpfgas, durch Erhitzen von essigsaurem Natron mit Kalk erhalten, brennt im Gasprüfer mit einer Flamme, die keine scharfe Begrenzung zeigt, indem sie von einer kaum sichtbaren Hülle umgeben ist. Die Höhe ist demnach nicht genau zu bestimmen. Ebenso ist nach dem Aufdrehen des Spaltes die innere Flamme nicht scharf gesondert und das Verschwinden des letzten Scheines über dem schwer erkennbaren inneren Kegel schwierig zu beobachten. Das gefundene Mittel der Beobachtungen war 26°. Diess würde einer Mengung von mindestens 20 p.C. ölbildendem Gase mit Wasserstoff entsprechen. Als aber die Leuchtkraft von Sumpfgas mit der einer Mischung von 20 p.C. ölbildendem Gas und 80 Wasserstoff verglichen wurde, wobei ich die Gase aus Bunsen'schen Lampen, deren Luftlöcher verstopft waren, mit gleich hohen Flammen brennen liess, ergab sich, dass Sumpfgas 5 Zoll, die Mischung aber 18 Zoll vom Diaphragma brennen musste, um das Gleichgewicht herzustellen. Demnach ist das Leuchtvermögen einer Mischung von 20 ölbildendem Gas mit 80 Wasserstoff mindestens 13 Mal grösser als die des Sumpfgases, obwohl letzteres die procentische Zusammensetzung eines Gemenges aus gleichen Raumtheilen Wasserstoff und ölbildendem Gas besitzt. Hiernach wird man

[redacted]

Frankland's Ansicht beistimmen müssen, dass das Sumpfgas in der Praxis als beinahe nicht leuchtendes Gas angesehen werden könne. Zu dem gleichen Resultate ist Pettenkofer gelangt bei Gelegenheit der Untersuchung des Gases der Adelheidsquelle. Siehe die Abhandlungen der mathem. phys. Classe der Königl. bayer. Acad. 6. Bd. I. Abth. (in der Reihe der Denkschriften der XXV. Bd. p. 115).

Mischungen von Sumpfgas mit Wasserstoff gaben nur unsichere Resultate, z. B.:

60 Sumpfgas mit 30 Wasserstoff zwischen 17—15°, berechnet 15,5°.

50 Sumpfgas mit 50 Wasserstoff ungefähr 16°, ber. 13°.

Leuchtgas mit Sumpfgas gemischt gab folgende Resultate, welche zeigen, dass in einer Mischung beider die Gemengtheile ihre Wirkungswerthe nicht ändern.

90 Leuchtgas von 35° mit 10 Sumpfgas gab im Mittel von 4 Versuchen 34°, berechnet 34,1°.

80 Leuchtgas von 39° mit 20 Sumpfgas gab im Mittel von 4 Versuchen 38°, berechnet 36,6°.

60 Leuchtgas von 35° mit 40 Sumpfgas gab schlechte schwer vollständig zu entleuchtende Flamme — bis gegen 35°, berechnet 31,4°.

Als letztere Mischung photometrisch in der oben bei der Mischung von Sumpfgas mit Wasserstoff beschriebenen Weise, welche freilich nur ein annäherndes Resultat geben konnte, mit Leuchtgas verglichen wurde, ergab sich das Verhältniss des Leuchtgases (7,5 Zoll) zur Mischung (6 Zoll) = 1,5 : 1.

Wenn das Sumpfgas gar nicht leuchtete, würde die berechnete Leuchtkraft des Gemenges 1,6 : 1 geben. Die Differenz ist offenbar Versuchsfehler und der Versuch ist ein weiterer Beweis für die überaus geringe fast = 0 zu setzende Leuchtkraft des Sumpfgases.

Aus dem Vorstehenden ergiebt sich, dass das Sumpfgas in die Angaben des Gasprüfers einen Fehler bringt. Es ist darnach unmöglich, die Leuchtwerthe verschiedener Gase etwa in Procenten an ölbildendem Gas auszudrücken, denn 100 Sumpfgas würden dem Prüfer zufolge entspre-

chen 22 ölbildendem Gas, demnach 30 p.C. in einem Leuchtgase als 6,5 p.C. ölbildendes Gas berechnet werden, während ihr Leuchtwerth kaum der von 0,5 p.C. ölbildendem Gas ist.

Wenn aber auch hiernach die Scalentheile des Instrumentes keine absoluten Werthe, z. B. nicht das Aequivalent an ölbildendem Gase ausdrücken können, so kann doch der Prüfer dienen, die *relativen* Werthe verschiedener Leuchtgase zu bestimmen. Das Folgende wird darthun, wie gering der Fehler nur sein kann, welchen hierbei das Sumpfgas veranlasst.

Vergleicht man die nach zuverlässigen Methoden ausgeführten Analysen von Leuchtgasen, abgesehen von Wassergasen und Holzgas, so ergiebt sich, dass der Gehalt derselben an Sumpfgas nicht sehr wechselnd ist, dass er nur zwischen 35 und 45 p.C. schwankt. Im Mittel aus Frankland's Analysen (Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXXII.) von Leuchtgasen aus den verschiedensten englischen Steinkohlen (Bogheadkohle ausgenommen) so wie aus Landoldt's Analysen des Heidelberger Gases (über die chemischen Vorgänge in der Flamme des Leuchtgases etc., Habilitationsschrift etc. Breslau 1856) und aus Wunder's Analysen von Gasen aus Zwickauer Steinkohlen (dies. Journ. LXXX, 231) ergiebt sich ein durchschnittlicher Gehalt von 40 p.C. Sumpfgas im Steinkohlengase. Nimmt man nun diesen Gehalt als den normalen an, so kann der Fehler in der Werthsbestimmung eines Leuchtgases, der durch einen grösseren oder geringeren Gehalt desselben an Sumpfgas herbeigeführt wird, nur sehr gering ausfallen. Enthält z. B. das Gas 10 p.C. mehr Sumpfgas, also 50 p.C., was kaum vorkommen wird, so würde diess am Gasprüfer $2{,}5^0$ zu viel geben und umgekehrt. So würde das von Frankland analysirte Gas aus Pelton-Kohle, welches ungewöhnlich wenig Sumpfgas, nämlich 32,9 p.C. enthält, um $1{,}8^0$ zu gering am Gasprüfer erscheinen. Es möchten diess die ungünstigsten Fälle sein. In der Regel werden nur die an schweren Kohlenwasserstoffen reichen Gase einen den angenommenen Durchschnitt übersteigenden Gehalt an Sumpfgas enthalten, und diese würden demnach

[redacted]

um etwas zu gut erscheinen. Die geringhaltigen an Wasserstoff reichen Gase, wie diejenigen aus den letzten Perioden der Destillation werden dagegen um etwas zu gering erscheinen, wenn nicht dieser Fehler durch den unter A hervorgehobenen Umstand, dass wasserstoffreiche Flammen zu viel Luft fordern, aufgehoben wird.

Für Wassergase und Holzgas wird natürlich die Scala des Gasprüfers modificirt und es werden die Angaben reducirt werden müssen, da diese Gase geringere Menge von Sumpfgas enthalten.

Es bedarf übrigens nur einer nicht sehr umständlichen Modification in der Anwendung des Gasprüfers, *um den Sumpfgasfehler ganz zu umgehen und die Procente an ölbildendem Gas zu ermitteln*, *welchen die Leuchtkraft eines Gases entspricht.* Das Verfahren habe ich in diesem Journal, LXXXI, 177, beschrieben.

Man braucht dazu 2 Gasometer; aber auch nur mit einem unter möglichst gleichem Drucke niedergehenden Gasometer kann die Bestimmung, wenn auch weniger einfach, geschehen. Nachdem nämlich die Grädigkeit eines Leuchtgases bestimmt ist, wird ein Theil desselben über Quecksilber in einer graduirten Röhre abgemessen und darin nach Bunsen's Methode (Gasometrische Methoden p. 59 u. 109) durch eine mit Schwefelsäure getränkte Kokkugel das Volumen der schweren Kohlenwasserstoffe bestimmt. Hierauf wird ein hinreichendes Volumen des Gases langsam durch das beschriebene System absorbirender Röhren in das Gasometer geleitet, um ihm die schweren Kohlenwasserstoffe zu entziehen, und, wenn diess geschehen, das Gas auf seine Grädigkeit geprüft. Die Berechnung wird mit Berücksichtigung des gefundenen Volumens der schweren Kohlenstoffe in der oben angegebenen Weise geführt.

6) *Kohlenoxyd.*

Um einen etwaigen Einfluss des in kleiner Menge in dem Leuchtgase enthaltenen Kohlenoxydes kennen zu lernen, wurden folgende Versuche angestellt.

90 Leuchtgas von 37° mit 10 Kohlenoxyd gaben 33,5°; berechnet 33,3°.

50 Sumpfgas, 25 Wasserstoff und 25 Kohlenoxydgas gaben keine gute Flamme, sie zeigte 13—14°, berechn. 13°.

Diese Versuche beweisen, dass das Kohlenoxyd keine störende Wirkung äussert.

7) *Stickgas.*

Um keines der mitwirkenden Elemente zu übergehen, habe ich auch über den Einfluss des Stickgases, welches in so grosser Menge in die Flamme eingeführt wird, einige Versuche angestellt.

Das Stickgas wurde nach Corenwinder's Methode durch Erwärmen einer Lösung von salpetrigsaurem Kali mit Salmiak bereitet.

80 Stickgas mit 20 ölbild. Gas gaben am Gasprüfer 13°.
70 „ „ 30 „ „ „ „ „ 25°.
60 „ „ 40 „ „ „ „ „ 36°.

Die Flammen der beiden letzten Mischungen waren trübe aber sehr scharf begrenzt und zu genauer Einstellung besonders geeignet. Beim Oeffnen des Schlitzes bildet sich ein schöner innerer Kegel, dessen leuchtende Spitze sehr bestimmt verschwindet. Es gilt diess vorzüglich von der Mischung aus 60 Stickgas mit 40 ölbildendem Gas. In sieben Versuchen mit zwei verschiedenen Gasgemengen wurden immer genau 36° gefunden, ich möchte desshalb diese Mischung zur Feststellung eines Ausgangspunktes für die Scala des Instruments sowie zur Prüfung eines solchen auf die genaue Uebereinstimmung mit dem Originale meines Gasprüfers besonders empfehlen*).

Die bei den Versuchen mit Mischungen aus ölbildendem Gas und Stickstoff erhaltenen Zahlen zeigen keine Proportionalität.

Das gefundene Verhältniss von Mischungen mit 20, 30

*) Man hat dabei den Punkt festzuhalten, bei welchem *in ganz ruhiger Luft* der letzte Schein über dem inneren Kegel verschwunden ist, während er bei der geringsten Luftbewegung momentan über dem Kegel wieder erscheint.

und 40 p.C. ölbildendem Gas ist 13 : 25 : 36, das aus der ersten Zahl berechnete müsste 13 : 19,5 : 26 — oder umgekehrt das aus der letzten berechnete 36 : 27 : 17 sein. Es erklärt sich der Mangel an Uebereinstimmung sehr leicht daraus, dass der in die Flamme von ihrer Aussenfläche eindringende Sauerstoff hier nur ölbildendes Gas und nicht wie bei den Mischungen mit Leuchtgas und Wasserstoff noch ein anderes brennbares Gas vorfindet und demgemäss bei den an ölbildendem Gas ärmeren Gemischen eine verhältnissmässig grössere Menge ölbildendes Gas verbrennt als bei den reicheren.

C.
Die Flammenhöhe als Maass des Consums.

Dass bei Leuchtgasen von mittlerer Zusammensetzung und zwar bis zu den Grenzen von 30—50° die Flammenhöhe ein hinreichend genaues Maass des Consums des geprüften Gases ist, geht aus den Versuchen unter III. B. hervor. Man kann die Flamme als eine durch das Glühen ihrer Oberfläche sichtbar gemachte kegelförmige Gasmasse betrachten, deren Volumen bestimmt ist durch die Basis des Kegels d. h. den Querschnitt des Brenners und seine Höhe. Unter welchem Drucke das Gas in den Apparat einströmt, ist gleichgiltig, denn in dem weiten Brennerrohre setzt es sich mit der Atmosphäre ins Gleichgewicht; eben so kann die verschiedene Ausströmungsgeschwindigkeit, welche durch das specifische Gewicht bedingt ist, bei der Weite des Brennerrohres keinen bedeutenden Einfluss ausüben. Ein Fehler aber wird bei dieser Messung begangen, wie die folgenden Versuche zeigen. Er ist dadurch bedingt, dass die an schweren Kohlenwasserstoffen reicheren Gase und Dämpfe des Leuchtgases, welche mehr Volumina ihrer Bestandtheile condensirt enthalten, indem sie in die Flamme eintreten, diese durch ihr Zerfallen in Verbindungen von minderer Verdichtung mehr vergrössern als diejenigen Gase, welche Kohlenwasserstoffe von geringerer Verdichtung enthalten. Wenn z. B. ein Leuchtgas seine Leuchtkraft nicht sowohl ölbildendem Gase als vielmehr beigemengten Dämpfen von Benzin verdanken sollte,

ssen Dampf 9 *Volumina* Kohlenstoff und Wasserstoff ndensirt enthält, während das ölbildende Gas davon nur enthält, so ist gewiss, dass die Flamme eines solchen ıses bei gleicher Höhe weniger Gas consumiren muss, ı die eines Gases, das durch ölbildendes Gas leuchtet.

Ich habe mich durch Versuche darüber zu vergewissern sucht, welchen Einfluss dieser Umstand auf die Genuigkeit der Resultate, welche der Gasprüfer giebt, ausen könne. Zu diesem Zwecke liess ich das Gas aus m Gasometer mit constantem Drucke in den Gasprüfer ıströmen, stellte die Flamme auf die richtige Höhe ein ıd mass dann mittelst einer Secundenuhr die Zeit, innerlb welcher gleiche Mengen verschiedener Gase verzehrt ırden.

60 Vol. Leuchtgas von 36,5° (= 6720 C.C.) verbrannn in 612 Secunden.

10 Vol. = 102 Secunden.

Dasselbe Leuchtgas zeigte nach Vermischung mit was Benzindampf 39°. 60 Vol. wie oben strömten nun s in 637 Secunden.

10 Vol. = 106 Secunden.

Die verbrannten Mengen verhielten sich wie

100 : 103,8.

10 Volumina eines Gemenges von 85 desselben Leuchtıses mit 15 ölbildendem Gas = 47° strömten aus in 7 Secunden.

Hier ist das Verhältniss des Leuchtgas zu dem des emenges:

2 : 2,29.

Vergleicht man aber die gefundene Zahl 47° mit der r ein Gemisch aus 85 Leuchtgas von 36,5° und 15 ölldendem Gas nach III. B. 1. sich durch Berechnung erbenden, so erhält man das gleiche Resultat = 47°.

Ueber den Grund der Uebereinstimmung kann man ıum zweifelhaft sein. Nach allen in Vorstehendem mittheilten Versuchen, vergl. namentlich III. B. 1, 2, 4 und giebt der Gasprüfer die Gehalte wenig leuchtender Gase was zu hoch an. Der Spalt muss bei solchen, um die ntleuchtung zu bewirken, etwas zu weit geöffnet werden,

[redacted]

indem der Sauerstoff der Luft ausser auf den glühenden Kohlenstoff sich auch in verhältnissmässig zu grosser Menge auf die übrigen brennbaren Elemente wirft. Bei Gasen von grösserer Leuchtkraft verschwindet dieser Fehler, indem er hier den Fehler compensirt, welchen die Anwendung der Flammenhöhe als Maass des consumirten Gases herbeiführen muss. Es scheint, dass bei den gewählten Dimensionen des Apparates die Compensation sich sehr glücklich für die Zusammensetzung der eigentlichen Leuchtgase gestaltet. Ich glaube, dass man bei der Prüfung von solchen von einem genaueren Maasse als die Flammenhöhe bietet, absehen kann, ja absehen muss, um nicht das Resultat, indem man dasselbe von einem Fehler unabhängig zu machen sucht, durch den entgegengesetzten Fehler zu trüben. Nur bei Gasen von ungewöhnlicher Zusammensetzung, z. B. der Producte aus verschiedenen Zeiten der Vergasung u. s. w., würde ich die Anwendung einer kleinen Gasuhr zur Bestimmung des Consums für zweckmässig halten. Jedenfalls geht aus dem Vorstehenden hervor, dass der Prüfer zwischen 28 und 50°, d. h. innerhalb der Extreme, zwischen welchen die Gehalte der meisten Leuchtgase liegen, hinreichend genaue Resultate giebt.

XLV.

Ueber ein eigenthümliches Krystallisationsphänomen.

Von

Carl von Hauer.

In den Sitzungsberichten der Wiener Academie (40. Bd.) wurde von mir eine Analyse des rhomboëdrischen schwefelsauren Kalis angeführt, welches wie bekannt in einer Fabrik zu Glasgow bei der Aufarbeitung von Kelplaugen gewonnen wird, und zuerst von Mitscherlich beschrie-

ben worden ist*). Es hatte sich gezeigt, dass es nach der Formel $3KaO.SO_3 + NaO.SO_3$ zusammengesetzt, und daher identisch mit dem von Penny untersuchten „*Plate-sulphate of potash*" sei**).

Es ist nun eine bemerkenswerthe Erscheinung, dass wenn man eine solche Mischung künstlich bereitet und diese Krystalle darin fortwachsen lässt, sich hierbei ihre plattenförmige Gestalt nie erhält, sondern ausnahmslos das Dihexaëder auftritt. Umgekehrt lässt sich unter hunderten von Krystallen des Fabrikproducts auch nicht einen auffinden, der nicht plattenförmig wäre. Es muss also eine bestimmte Ursache bei dem Processe ihrer Gewinnung diese constante Form bedingen, und es erinnert die Erscheinung an den localen Formtypus gewisser krystallisirter Mineralien, wo auch örtliche Verhältnisse während ihrer Entstehung einen eigenthümlichen Habitus der Gestalt hervorbrachten, aus welchem auf die Localität ihres Vorkommens geschlossen werden kann. Durch Beimischen verschiedener Substanzen zu den Krystallisationslaugen, auf welche Weise namentlich Beudant in mehreren Fällen gezeigt hat, dass hierdurch gewisse Combinationen der Form an Krystallen hervorgerufen werden können, ohne dass von den Beimischungen selbst etwas aufgenommen wird, gelang es ebenfalls nicht, dem Fabrikproducte äusserlich ähnliche Individuen zu erhalten. Aber es gab diess Gelegenheit, einige andere Erscheinungen beobachten zu können.

Als Krystalle des rhomboëdrischen Salzes in eine gesättigte Lösung von schwefelsaurem Ammoniak gelegt wurden, fand eine Fortbildung statt. Es entstanden darüber lange sechsseitige Säulen, in deren Mitte die sechsseitige Platte eingelagert war. Da diese Säulen eine ausgezeichnete Spaltbarkeit, senkrecht auf ihre Längenaxe, haben, so liessen sich leicht von einer Stelle ausserhalb des eingeschlossenen Kernes zu demselben parallele Plättchen abtrennen. Solche zeigten aber die Eigenschaften des ge-

*) Pogg. Ann. LVIII, 468.
**) Phil. Mag. (4.) X, 401.

[redacted]

wöhnlichen, prismatischen schwefelsauren Ammoniaks. Hieraus geht nun das interessante Factum hervor, dass sich zwei Substanzen nach den Gesetzen der Isomorphie übereinander gelagert hatten, die aber zwei verschiedenen Systemen angehören — eine Episomorphie zwischen einem rhomboëdrischen und einem prismatischen Salze. Wohl sind in diesem speciellen Falle die Winkelwerthe beider Combinationen so sehr nahe liegend, dass nicht die Messung, sondern nur die optischen Eigenschaften darüber entscheiden konnten. Allein die Platten des Kalinatronsalzes waren optisch einaxig, jene von dem Anschusse im schwefelsauren Ammoniak abgespaltenen aber zweiaxig.

Wäre die Construction des Krystallgebäudes — ein solches darf es wohl genannt werden, da jeder Krystall ein Aggregat von nach einer bestimmten Richtung orientirten kleinsten Kryställchen ist — eine völlig unvariable, so könnte die beschriebene Bildung sich nicht entwickeln, denn wie gering auch der Unterschied in den beiden gedachten Formen ist, so besteht derselbe doch factisch. Allein Abweichungen von den streng normalen Linien und Winkeln kommen eben vor bei der Krystallbildung*). Ferner haben genauere Messungen an den als isomorph betrachteten Substanzen gezeigt, dass sie nicht absolut gleich seien, wodurch bewiesen war, dass der Begriff der Isomorphie, was dieses Merkmal anbelangt, nur eine annähernde Geltung habe. In einem Krystalle aber, welcher aus 2 solchen Substanzen von nicht völlig gleichen Winkelwerthen besteht, kann ihre Mischung nicht als eine ins Unendliche gehende betrachtet werden; die letzten constituirenden Bestandtheile desselben repräsentiren die klein-

---

*) Ein sehr merkwürdiges Beispiel, wie weit die Krümmung einer Fläche gehen könne, beobachtete ich an einem grossen Krystalle von schwefelsaurem Nickeloxydul-Kali, der in einer Mischung von schwefelsaurem Kobaltoxydul-Ammoniak und schwefelsaurem Magnesia-Ammoniak fortgewachsen war. Die blassrothe Hülle bildete darüber an einer Seite eine Fläche, die vom Mittelpunkt der Krümmung an gegen eine Seite einen Winkel von 6°, gegen den anderen Endpunkt zu einen Winkel von 4° betrug, und zwar bei einer Gesammtlänge der Fläche von 9 Linien. Sie war dabei trotzdem ziemlich spiegelnd.

sten Individuen der einzelnen Salze, dennoch lagern sie sich aber an einander, als beständen sie aus einer einzigen homogenen Substanz. Noch mehr in die Augen fallend zeigt das Phänomen ihres Uebereinanderwachsens, dass derlei nicht absolut gleiche krystallisirte Körper nach der Art analoger Partikel sich übereinander gruppiren können. Kaum grösser als in solchen ist in dem angeführten Falle die Differenz in der Gestalt beider Salze, die man geradezu als isomorph betrachten könnte, wenn nicht die optischen Eigenschaften auf das Gegentheil hinweisen würden. Aber der Begriff der Isomorphie setzt auch chemische Aehnlichkeit voraus. Nun lässt sich denken, dass die chemische Aehnlichkeit des schwefelsauren Kalis mit Ammonium durch das in geringer Menge beigemischte Natron nicht aufgehoben werde. Die Bedingungen für das Verhalten eigentlich isomorpher Substanzen sind sonach nicht völlig aber doch annähernd gegeben, dass die Moleküle der beiden Substanzen noch attractorisch auf einander wirken und in orientirter Richtung sich überlagern konnten. Das gewissermaassen Gezwungene bei der Bildung solcher Krystalle ist übrigens aus ihren krummen und verzogenen Flächen deutlich sichtbar.

3 Aeq. chromsaures Kali mit 1 Aeq. chromsauren Natron gemischt und der freiwilligen Verdunstung überlassen gaben Krystalle, die plattenförmig, also genau wie das schwefelsaure Doppelsalz, welches beim Fabrikprocess entsteht, aussahen.

1,520 Grm. gaben 2,063 Grm. $BaO.CrO_3$ = 53,64 p.C. CrO_3.

Die Formel $\left.\begin{matrix}\frac{3}{4}KaO\\ \frac{1}{4}NaO\end{matrix}\right\}CrO_3$ verlangt 53,76 p.C. CrO_3, wenn das Aequivalent Cr = 26 angenommen wird.

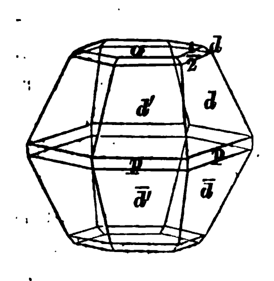
Die Krystalle des schwefelsauren Kali-Natrons wachsen auch in einer gemischten Lösung von schwefelsaurem Kali und schwefelsaurem Silberoxyd fort. Die Menge des Silbers, welche hierbei aufgenommen wird, ist aber nur sehr gering. Ich machte diesen Versuch, da nach Mitscherlich das wasserfreie Natronsulphat dieselbe Form wie schwefelsaures Silberoxyd hat, und daher vermuthet

[redacted]

werden konnte, dass letzteres hier eine ähnliche Rolle wie ersteres spielen dürfte. Die geringe Löslichkeit desselben gestattet indessen nicht, dass sich ein anloges Mischungsverhältniss bilde.

Alle diese verschiedenen Krystallbildungen wurden von meinem Freunde Schrauf, Custos am Hofmineraliencabinet, krystallographisch und optisch untersucht, und ich führe seine mir gefälligst gemachte Mittheilung im Folgenden an:

Schwefelsaures Natron-Kali, erhalten durch Fortwachsenlassen der Krystalle des Fabrikproducts in einer analogen künstlich dargestellten Mischung.



Die untersuchten Krystalle hatten dihexaëdrischen Habitus und waren meist von den Flächen *d* und *a* gebildet, selten hingegen trat als erste Abstumpfung $\frac{1}{2}d$ und die sechsseitige Säule *p* auf. Die gemessenen Winkel, welche wegen der eigenthümlichen Bildung der Flächen, die krumm, etwas verzogen und gleichsam zur Bildung gezwungen erscheinen, nicht mit absoluter Schärfe bestimmt werden können, stimmen mit der Angabe Mitscherlich's für hexagonales schwefelsaures Kali so gut, dass eine Vergleichung beider anzustellen näher lag, als aus den Messungen ein neues Axenverhältniss aufzustellen. Die gemessenen Winkel, als Mittel vieler einzelner Bestimmungen, sind:

	Schrauf beobachtet:	Grenzwerthe.	Mitscherlich.
ad	= 55° 30′	(54—56°)	56°
dd'	= 49° 10′	(49—50°)	48° 58′
$d\bar{d}$	= 68° 15′	(66—70°)	68°
$a\frac{1}{2}d$	= 36° 40′	(33—38°)	36° 33′

Ausser den Messungen Mitscherlich's liegt noch eine Angabe von Senarmont ad = 53° 23′ vor, welche aber an keinem der vorliegenden Krystalle bestätigt gefunden wurde. Wollte man nun die Substanz in das rhomboëdrische System einreihen, so erhielten die Flächen

nach Miller's Nomenclatur folgende Bezeichnung: $a = 111$, $d = 100$, $d' = \bar{1}22$; allein es ist dennoch unmöglich, aus diesen Daten allein schliessen zu wollen, da die angeführten Messungen eben so gut mit den Winkeln von $KaO.SO_3$, welches doch prismatisch ist, als mit der Annahme des rhomboëdrischen Systemes übereinstimmen.

Es sind nämlich die Winkel von

prismat. $KaO.SO_3$.	rhomboëdr. $(KaO.NaO)SO_3$.
(111) (010) = 56° 20′.	(100) (111) = 56°.
(210) (010) = 56° 11′.	(100) ($\bar{1}$22) = 56°.
(111) ($\bar{1}$11) = 48° 52′.	(111) ($\bar{1}$22) = 48° 58′.
(111) (210) = 49° 18′.	(111) ($\bar{1}$22) = 48° 58′.

Es sind daher die krystallographischen Elemente nicht hinreichend, um über das Krystallsystem mit Gewissheit zu entscheiden; ja selbst die optischen Kennzeichen sind in diesem speciellen Falle nicht ganz genügend. Die geschliffenen Axenplatten zeigen ein verschwommenes Kreuz und positiven Charakter. Da nun das Kreuz immer etwas undeutlich und nie vollkommen geschlossen erscheint, und nahezu einen Axenwinkel von 0° bis 3° andeutet, so ist mit voller Sicherheit keine Entscheidung möglich, da ja die Wahrscheinlichkeit nahe liegt, dass bei diesem Gemenge der krystallographische Charakter von $KaO.SO_3$ erhalten bliebe, und nur der optische durch die Beimengung von NaO so afficirt wird, dass $\beta = \gamma$ und der Axenwinkel $AB = o$ wird, ein den Seignettesalzmischungen analoger Fall*).

Chromsaures Kali-Natron ($3KaO.CrO_3 + NaO.CrO_3$). Die Krystalle dieser Verbindung haben einen doppelten Habitus, entweder plattenförmig durch das Vorherrschen der

*) Es ist demnach bemerkenswerth, dass nicht nur der Habitus der Krystalle des Fabrikproducts, wie früher angedeutet wurde, sich ändert, wenn man sie weiter wachsen lässt, in einer analogen Mischung, sondern dass auch die optischen Eigenschaften dann mehr undeutlich werden, da erstere nach Schrauf's Beobachtung ursprünglich doch entschieden einaxig sind (siehe in der oben citirten Abhandlung).

[redacted]

Endfläche in Verbindung mit der sechsseitigen Säule oder vollkommene Dihexaëder ohne Endfläche. Messungen angestellt mit Krystallen des zweiten Habitus gaben als Mittel

$$dd = 111^{0},\ ad = 53^{0}\ 30',$$

also vollkommene Isomorphie mit der früher untersuchten Verbindung. Die Platten zeigen unter dem Polarisationsmikroskope ein sehr getrenntes Kreuz, so dass der Axenwinkel zwischen $0-5^{0}$ zu variiren scheint. Es herrscht daher bei diesem Salze dieselbe Ungewissheit wie bei dem früheren. (Die plattenförmigen Krystalle dieser Verbindung entstanden durch freiwilliges Verdunsten einer Lösung, welche die beiden chromsauren Salze in dem angegebenen Mischungsverhältnisse enthielt, die dihexaëdrischen aber durch Weiterwachsen der schwefelsauren rhomboëdrischen Verbindung (des Fabrikproductes) in einer solchen Mischung.

Schwefelsaures Kali mit schwefelsaurem Silberoxyd. Hat die Form wie schwefelsaures Kali-Natron (wie die Zeichnung) und zeichnet sich nur durch einen eigenthümlichen perlmutterähnlichen Glanz aus. Der Dihexaëderwinkel ist:

$$ad = 56^{0}.$$

Ferner zeigen die geschliffenen Axenplatten Zweiaxigkeit und zwar einen sehr grossen scheinbaren Axenwinkel. Diese Substanz besitzt daher vollkommene krystallographische und optische Isomorphie mit $KaO.SO_3$.

$AmO.SO_3$ *über* $(3KaO, NaO)SO_3$ zeigt die Form und die optischen Eigenschaften des gewöhnlichen schwefelsauren Ammoniaks.

XLVI.
Beiträge zur chemischen Technologie der Thonerde.

Von

Joh. B. Czjžek.

I. Zur Fabrikation des echten Porcellans.

Mit Ausnahme der Analyse von Müller*) liegen meines Wissens keine chemischen Untersuchungen böhmischen Porcellans vor, das vorher von der Glasur möglichst befreit wurde. Es dürfte daher die Mittheilung einer Analyse des von der Glasur durch Absprengen befreiten Geschirrporcellans aus einer der grössten Porcellanfabriken Böhmens, nämlich zu Schlaggenwald, einiges Interesse darbieten. Diese Fabrik arbeitet gegenwärtig mit acht Oefen, für welche Braunkohle als Heizmaterial dient, und das daselbst erzeugte Porcellan erfreut sich sowohl wegen seiner Weisse als auch wegen seiner Dauerhaftigkeit eines guten Rufes. Da mir auch die meisten Rohmaterialien, welche man in der Schlaggenwalder Fabrik benutzt, behufs der Analyse zu Gebote standen, so erlaube ich mir deren Resultat ebenfalls mitzutheilen. Die chemische Untersuchung dieser Rohmaterialien erschien um so mehr gerechtfertigt, als selbe nicht nur zu Schlaggenwald, sondern auch in anderen Porcellan- und Thonwaarenfabriken eine ausgebreitete Verwendung finden.

Analyse des Geschirrporcellans von Schlaggenwald, ohne Glasur.

Kieselsäure	71,48	Gewichtsth.
Eisenoxyd	1,01	„
Thonerde	23,41	„
Kalk	0,14	„
Magnesia	0,06	„
Kali	3,07	„
	99,17	Gewichtsth.

*) Dingler, polytechnisches Journal, 154. Bd., p. 55.

Analyse der Porcellanerde von Giesshübl bei Karlsbad in Böhmen.

Die Untersuchung wurde mit vollkommen geschlämmter Erde durchgeführt, wie selbe unmittelbar zur Porcellanerzeugung Verwendung findet. Die Analyse ergab:

Kieselsäure	47,50	Gewichtsth.
Eisenoxyd	2,51	„
Thonerde	37,99	„
Kohlensauren Kalk	9,32	„
Kohlensaure Magnesia	Spur	
Kali	0,90	„
Wasser und Verlust	10,78	„
Summe	100,00	Gewichtsth.

Ausser der Giesshübler Erde wird noch zu Schlaggenwald wie in den meisten übrigen böhmischen Porcellanfabriken und in der k. k. Fabrik zu Wien die Erde von Zettlitz bei Karlsbad verwendet, für welche bereits zwei wenn auch sehr differirende Analysen von Malaguti und Al. Bauer vorliegen.

Analyse des Kali-Feldspathes von Altsattl unweit Ellbogen in Böhmen.

Dieses Mineral ist von theils weisser, theils röthlichbrauner bis grauschwarzer Farbe und besteht aus:

Kieselsäure	64,35	Gewichtsth.
Thonerde	18,55	„
Eisenoxyd	0,30	„
Kalk	0,07	„
Magnesia u. Manganoxydul	Spuren	
Kali	14,71	„
Wassser	1,48	„
Summe	99,46	Gewichtsth.

Analyse der Schlaggenwalder Porcellankapselmasse.

Es wurden gefunden:

Kieselsäure	78,00	Gewichtsth.
Eisenoxyd	1,14	„
Thonerde	18,11	„
Kalk	0,38	„
Magnesia	Spur	
Kali u. Verlust	2,37	„
Summe	100,00	Gewichtsth.

Analyse der Braunkohle von Reichenau bei Falkenau in Böhmen.

Diese Kohle dient nicht nur zum Brennen des Porcellans in Schlaggenwald, sondern findet auch anderweitige

Verwendung zu industriellen Zwecken, namentlich in einer Glashütte zu Reichenau. Die Kenntniss der Zusammensetzung des Brennmaterials hat für den Porcellanfabrikanten hohen Werth, nicht nur weil von der Art des Brennstoffes die Gestehungskosten der Brände abhängen, sondern auch zum Theil die Farbe des Porcellans, die Dauer der Kapseln, der Oefen etc. Diese Thatsachen mögen die Mittheilung der nachstehenden Analyse rechtfertigen, welche ergab:

den Aschengehalt der Kohle zu	10,02	p.C.
„ Wassergehalt „ „ „	4,45	„
„ Schwefelgehalt der „ „	2,80	„

Die Heizkraft der feuchten Kohle nach Berthier bestimmt zu 2564 Wärmeeinheiten, jene der getrockneten Kohle hingegen zu 2859 Wärmeeinheiten.

Die quantitative Analyse der Asche erwies endlich:

Kieselsäure	29,78	Gewichtsth.
Eisenoxyd	15,61	„
Thonerde	31,19	„
Kalk	8,15	„
Magnesia	0,80	„
Kali	1,40	„
Schwefelsäure	11,00	„
Summe	97,93	Gewichtsth.

II. Zur Fabrikation der Thonwaaren.

Analyse eines feinen Steingutes aus der Fabrik von Apsley Pellatt et Comp. in England.

Das gewählte Stück war ein Bruchstück eines Tellers von rein weisser Farbe und unglasirt, es enthielt:

Kieselsäure	72,54	Gewichtsth.
Thonerde	22,65	„
Eisenoxyd	Spur	
Kalk	0,80	„
Kali	3,39	„
Summe	100,00	Gewichtsth.

Da man in neuester Zeit in England die Mischungsverhältnisse für feine Thonwaaren vielfach abgeändert hat, dürfte die Bemerkung nicht überflüssig erscheinen, dass das untersuchte Steingut im Jahre 1851 erzeugt wurde.

Analyse des Töpferthons von Krottensee unweit Eger in Böhmen.

Der Thon von Krottensee fühlt sich sehr fett an, ist von graulich-weisser Farbe und wird vielfach zur Erzeugung ordinärer Töpfergeschirre verwendet.

Er besteht aus:

Kieselsäure	51,32	Gewichtsth.
Eisenoxyd	2,98	„
Thonerde	34,28	„
Kalk	0,30	„
Magnesia	0,24	„
Kali	1,63	„
Wasser	8,50	„
Summe	99,25	Gewichtsth.

Analyse von sogenannten Porcellanknöpfchen.

Bekanntlich kommen neuerer Zeit weisse durchscheinende Knöpfe als Porcellanknöpfe häufig im Handel vor, und man unterscheidet davon zwei Arten, je nachdem selbe phosphorsauren Kalk enthalten oder nicht, in welch letzterem Falle man die Waare Strassknöpfe nennt. Die Analyse der zur Verfügung stehenden angeblich aus Frankreich bezogenen Knöpfchen erwies als deren Bestandtheile:

Kieselsäure	69,23	Gewichtsth.
Thonerde	16,44	„
Eisenoxyd	0,41	„
Kalk	2,69	„
Magnesia	0,12	„
Kali u. Verlust	11,11	„
Summe	100,00	Gewichtsth.

Das untersuchte Handelsproduct gehört somit unbedingt zu den Strassknöpfchen, also Glassätzen und die milchweisse Farbe wird dabei durch einen Thonerdeüberschuss erzielt.

Sämmtliche vorstehende Analysen wurden im Laboratorium der chemischen Technologie am k. k. polytechnischen Institute zu Wien ausgeführt.

XLVII.
Notizen.

1) *Stahlbildung.*

E. Fremy, dessen interessante Untersuchungen über Eisen und Stahl in einem der nächsten Hefte mitgetheilt werden sollen, hat der Pariser Academie angezeigt, dass er eine tiefergehende regelmässige Cämentation des Eisens erhalten habe, indem er einfach das rothglühende Eisen der Einwirkung von kohlensaurem Ammoniak aussetzte. Salzsaures Ammoniak wirkt gleichfalls stahlbildend bei Gegenwart von Kohle oder Leuchtgas.

---

2) *Analyse des Anilinroths (Azaleïn).*

Th. Schneider hat das von Gerber-Keller in Mühlhausen erfundene Azaleïn analysirt (*Compt. rend. t. LI, p.* 1087). Dasselbe wird dargestellt durch Erhitzen des Anilins mit salpetersaurem Quecksilberoxyd bei 100°, und ist ein Gemenge in veränderlichen Verhältnissen von einem rothen und einem violetten Farbstoff, einer schwarzen pechartigen Substanz, salpetersaurem Anilin und Spuren von salpetersaurem Quecksilberoxyd.

Das rohe Handelsproduct wurde wiederholt (8—10 Mal) mit kaltem destillirten Wasser gewaschen, und dadurch die Salze des Anilins und das Quecksilbers entfernt. Die Waschwässer nehmen ein wenig Farbstoff auf., welcher verloren geht. Das auf solche Weise gewaschene Azaleïn wurde gut getrocknet und dann während einiger Minuten mit reinem Schwefelkohlenstoff zusammengerieben, die gefärbte Flüssigkeit immer decantirt und diese Operation so lange mit frischem Schwefelkohlenstoff wiederholt als sich dieser noch färbte. Nach 12—15 maligem Zerreiben wird die ursprünglich teigige farbstoffhaltige Masse vollkommen trocken und pulvrig und enthält keinen Schwefelkohlenstoff mehr; man zerreibt sie zu feinem Pulver und

behandelt diess mit seinem zehnfachen Gewicht Alkohol ($\frac{3}{8}$ französ. Bezeichnung), hat sich alsdann aller Farbstoff gelöst, so fügt man ein der Lösung gleiches Volumen kaltes destillirtes Wasser hinzu. Hierdurch fällt ein violetter Farbstoff (welcher nicht Indisin ist) in Verbindung mit einer gewissen Quantität des rothen Farbstoffes. Die filtrirte Flüssigkeit enthält nur reines Anilinroth und setzt bei beliebig langem Aufbewahren in einer verschlossenen Flasche nichts mehr ab. Man verdampft die Flüssigkeit bis auf ungefähr $\frac{3}{8}$ und lässt erkalten.

Beim Decantiren der Mutterlauge findet man alsdann am Boden der Schale eine grüne krystallinische Haut, welche aus reinem Azaleïn besteht. Diese Substanz löst sich vollständig in Wasser oder Alkohol, indem sie diese carmoisinroth färbt. Bei 105° getrocknet gab sie bei der Analyse:

	I.	II.	III.	IV.	V.	IV.
Kohlenstoff	67,56	67,75	67,73	—	—	—
Wasserstoff	6,16	6,20	6,25	—	—	—
Stickstoff	—	—	—	16,82	17,37	17,01

Mit diesen Resultaten stimmt die Formel $C_{38}H_{20}N_4O_4$ vollkommen überein, denn es ist:

	Berechn.	Gef. im Mittel.	Differenz.
Kohlenstoff	67,86	67,68	0,18
Wasserstoff	5,95	6,20	0,25
Stickstoff	16,67	17,07	0,40
Sauerstoff	9,52	9,05	0,47
	100,00	100,00	

Der Verf. wird in einer späteren Mittheilung die Analysen der violetten Substanz veröffentlichen, welche das Azaleïn und das von Hofmann entdeckte Anilinroth begleitet.

---

3) *Ueber den Farbstoff des Wau.*

Von P. Schützenberger u. A. Paraf.

(*Compt. rend. t. LII, p. 92.*)

Das von Chevreul entdeckte Luteolin ist noch keiner Analyse unterworfen worden, wahrscheinlich weil es nach

Chevreul's Verfahren so sehr schwierig ist, hinreichende Mengen des reinen Farbstoffs darzustellen.

Unsere Methode der Gewinnung ist auf die von uns gemachte Beobachtung gegründet, dass das Luteolin sehr reichlich löslich ist in Wasser von 250°, und wir haben einen ähnlichen Gang eingeschlagen, wie den von Plessy und Schützenberger zur Gewinnung des Alizarin angewendeten. Der Wau wird mit Alkohol erschöpft, die Lösung durch Wasser gefällt und der Niederschlag in einem Cylinder von Gussstahl, der durch eine stählerne Schraube verschlossen ist, mit Wasser auf 250° erhitzt. Nach dem Erkalten sind die Wände des Cylinders mit gelben nadelförmigen Krystallen besetzt, während am Boden desselben ein Harzklumpen liegt. Diese Krystalle wurden durch zweimaliges Lösen in überhitztem Wasser gereinigt, und gaben bei 150° getrocknet die folgenden Zahlen:

	1.	2.	3.		Berechnet.
Kohlenstoff	62,543	61,670	62,028		62,068
Wasserstoff	3,757	3,603	3,489	$C_{10}H_8O_{10}$	3,448
Sauerstoff	33,700	34,727	34,483		34,484
	100,000	100,000	100,000		100,000

Diese Resultate führen zur Formel: $C_{24}H_8O_{10}$.

Die lufttrocknen Krystalle verlieren bei 150° 10,231 p.C. Wasser; es hat folglich das krystallisirte Luteolin die Zusammensetzung: $C_{24}H_8O_{10}, 3HO$. Berechn.: $HO = 10{,}384$ p.C.

Die über Schwefelsäure getrockneten Krystalle verlieren bei 150° 7,015 p.C., entsprechend der Formel: $C_{24}H_{10}O_{12}$. Berechnet: 0,142 p.C. Wasser.

Diese Formeln wurden durch die Analyse des Bleisalzes controlirt, das durch Fällen einer alkoholischen Lösung von Luteolin mit alkoholischer Bleizuckerlösung, Auswaschen und Trocknen des Niederschlags erhalten war. Es gab:

		Die Formel $C_{24}H_8O_{10}, 2PbO$ erfordert:	
Kohlenstoff	30,969	C	31,441
Wasserstoff	1,975	H	1,746
Sauerstoff	17,723	O	17,905
Bleioxyd	49,333	PbO	48,908
	100,000		100,000

[redacted]

Wir haben also folgende Formeln gefunden:

Krystallisirtes Luteolin	$C_{24}H_{10}O_{12}, HO$.
Ueber Schwefelsäure getrocknetes Luteolin	$C_{24}H_{10}O_{12}$.
Bei 150° getrocknetes Luteolin	$C_{24}H_8 O_{10}$.
Luteolin-Bleioxyd	$C_{24}H_8 O_{10}, 2PbO$.

Bei Behandlung des Luteolin mit wasserfreier Phosphorsäure bei 200° entstand ein rother Körper, der sich mit violetter Farbe in Ammoniak löste.

Erhitzt man das Luteolin in einer zugeschmolzenen Röhre mit Ammoniak während 3—4 Tagen auf 100°, so löst es sich vollständig mit dunkelgelber Farbe; die Lösung giebt beim Verdampfen einen dunklen Rückstand, der mit Kalk kein Ammoniak wohl aber mit Kali solches entwickelt (Luteolamid).

---

4) *Ueber eine neue Säure, erhalten durch Oxydation des Nitrobenzins.*

Von Cloëz u. Guignet.

(Compt. rend. t. LII, p. 104.)

Das Nitrobenzin wird, wie wir schon früher mittheilten, durch Kochen mit übermangansaurem Kali oxydirt; es bildet sich dabei kohlensaures, oxal- und salpetersaures Kali und ein Kalisalz, welches eine besondere sehr wenig in Wasser lösliche Säure enthält. Diese Säure fällt nieder wenn zu der vom Manganoxyd abfiltrirten Lösung Salzsäure gesetzt wird.

Wenn man Nitrobenzin mit Chamäleonlösung kocht, so tritt sehr heftiges Stossen ein, wodurch die Operation erschwert wird; wir haben daher gesucht, statt des Chamäleon ein anderes zugleich auch billigeres Oxydationsmittel anzuwenden.

Ein Gemisch von Salpetersäure und doppelt-chromsaurem Kali greift das Nitrobenzin leicht bei Kochhitze an, und es findet hierbei kein Stossen statt; man muss Sorge tragen, das Nitrobenzin in grossem Ueberschuss anzuwenden. Die Operation ist beendigt, wenn die rothe

Farbe des Chromats vollständig verschwunden und die grüne des salpetersauren Chromoxyds an deren Stelle getreten ist. Dass das Nitrobenzin leichter durch Chromsäure als durch Uebermangansäure oxydirt wird hat jedenfalls seinen Grund in der Löslichkeit desselben in Salpetersäure. Ersetzt man die Salpetersäure durch verdünnte Schwefelsäure, welche fast kein Nitronbenzin auflöst, so ist die Reduction des Bichromats erst nach mehrtägigem Sieden vollendet. Das Product der Reaction ist übrigens dasselbe wie bei Anwendung der Salpetersäure.

Die neue Säure ist in der Wärme in Nitrobenzin löslich und scheidet sich beim Erkalten in kleinen weissen Krystallen aus, die in dem überschüssig vorhandenen Nitrobenzin suspendirt bleiben. Man decantirt dieses Nitrobenzin und schüttelt es lebhaft mit Ammoniak im Ueberschuss, welches die neue Säure löst, sowie eine Säure, die mit Ammoniak ein dunkelgelbes Salz bildet, und die viel Aehnlichkeit mit Pikrinsäure hat.

Die ammoniakalische Lösung wird mit Salzsäure versetzt und die ausgefällte neue Säure zur Entfernung des Ammoniaksalzes und der gelben Säure mit Wasser gewaschen.

Die Lösung von salpetersaurem Chromoxyd wird ebenso behandelt; sie giebt auch eine gewisse Menge der neuen Säure.

Die Säure hat folgende Eigenschaften: Sie ist farblos, schmeckt stechend und ein wenig bitter, bildet feine unregelmässig gruppirte Nadeln; schmilzt bei wenig erhöhter Temperatur und verflüchtigt sich ohne Rückstand. Sie krystallisirt besonders schön durch Sublimation in glänzenden und biegsamen Nadeln, ist wenig löslich in kaltem, löslicher in kochendem Wasser und löst sich leicht in Alkohol, Aether und selbst in Nitrobenzin. Sie ist endlich auch löslich in warmer Essigsäure, und krystallisirt beim Erkalten heraus.

Mehrere Analysen verschiedener Proben der neuen mit übermangansaurem oder mit chromsaurem Kali dargestellten Säure führten zur Formel:

$$C_{18}H_7(NO_4)O_6.$$

Die Analysen stimmten weder mit der Formel der Nitrophensäure noch mit der der Nitrobenzoësäure, mit denen die neue Säure einige Aehnlichkeit in den Eigenschaften zeigt. Um die Formel mit Sicherheit festzustellen, wollen wir das Silbersalz und die Umwandlungsproducte der neuen Säure durch Oxydations- und Reductionsagentien näher untersuchen, und wenn diese Versuche die obige Formel bestätigen, so müsste die neue Säure als ein Oxydationsproduct der Nitrozimmtsäure, $C_{18}H_7(NO_4)O_4$, betrachtet werden, von der sie sich nur durch 2 Aeq. Sauerstoff mehr unterscheidet.

Wir haben übrigens zu den Versuchen käufliches Nitrobenzin angewendet, und es könnte desshalb die neue Säure das Oxydationsproduct eines fremden darin vorhandenen Körpers sein.

---

5) *Ueber den Theïngehalt des Paraguay-Thees.*

Rammelsberg giebt darüber in den Sitzungsber. der königl. preuss. Acad. der Wissensch. folgende Mittheilung:

An Stelle des chinesischen Thees wird bekanntlich in den La-Plata-Staaten, Paraguay und dem südlichen Brasilien die Yerba Maté gebraucht; es sind die grob gepulverten Blätter und Stengel mehrerer Arten Ilex (*I. paraguayensis*, *I. theezans*), welche diesen Paraguay-Thee liefern, dessen Kultur dem Schicksal des berühmten Bonpland eine so tragische Wendung gab. Der Thee ist ein Monopol der Regierung, welche in seinem Verkauf eine bedeutende Einnahmequelle besitzt.

Nächst einigen vorläufigen Versuchen J. B. Trommsdorff's*) zeigte Stenhouse**), dass im Paraguay-Thee dieselbe stickstoffreiche krystallisirende Verbindung, das *Theïn* oder *Caffeïn* enthalten ist, welche im chinesischen Thee, im Caffee und der Guarana sich gefunden hat.

*) Ann. der Pharm. XVIII, 89.
**) Ebendas. XLV, 368; XLVI, 227.

Stenhouse erhielt 0,13 p.C. Theïn, d. h. etwa halb so viel als im Caffe, und $\frac{1}{10}$ von dem im chinesischen Thee enthaltenen.

Der königl. Generalconsul für die La-Plata-Staaten, Herr v. Gülich, übersandte mir vor einiger Zeit eine grössere Menge Paraguay-Thee, und Herr Dr. Stahlschmidt hat es übernommen, die chemische Untersuchung insbesondere den Theïngehalt betreffend, zu wiederholen.

Ohne hier in das Detail einzugehen, will ich nur bemerken, dass anstatt der mit Verlust verbundenen Sublimation, wie sie Stenhouse angewandt, die Extraction des Theïns mit rectificirtem Steikohlentheeröl (sogenanntem Benzol) in sehr genügender Art erfolgte*). Das Theïn krystallisirt beim Erkalten heraus. Herr Dr. Stahlschmidt hat auf solche Art, indem er freilich mit 18 Pfunden Thee arbeiten konnte, 0,44 p.C. Theïn erhalten, d. h. die 3½fache Menge von der, die Stenhouse angiebt. Da eine Elementaranalyse unnöthig erschien, begnügte sich Herr Dr. Stahlschmidt mit einer Platinbestimmung des betreffenden Doppelsalzes, und fand der Theorie entsprechend, 24,4 p.C. Platin in demselben. Dieses Platindoppelsalz ist in heissem Wasser und Alkohol ziemlich leicht auflöslich.

Die nicht krystallisirbaren Körper des Paraguay-Thees erlauben keine präcise Untersuchungen. Die reichlich vorhandene Gerbsäure färbt Eisensalze dunkelbraun.

---

6) *Modification in der Bestimmungsmethode des Stickstoffs.*

Statt, wie gewöhnlich, das durch Glühen stickstoffhaltiger Materien mit Natronkalk entweichende Ammoniak aufzufangen und als Salmiak oder Platinsalmiak zu bestimmen, lässt J. Walker dasselbe in eine verdünnte Chlorzinklösung treten und bestimmt das Gewicht des ausgefällten Zinkoxyds (*Chem. News. No.* 51. *p.* 280). Für je 40 Th. des

*) Dieses Verfahren hat Vogel bei den Caffeebohnen, jedoch in einer anderen Art und Weise, vorgeschlagen.

selben werden 14 Th. Stickstoff in Rechnung gebracht. Die Methode empfiehlt der Verf. als sehr zutreffend.

Als Zinklösung wählt der Verf. eine solche von 1,025 spec. Gew. und schlägt davon 10 Unzen vor.

---

7) *Ueber Phosphorwasserstoff.*

Da das nicht selbstentzündliche Phosphorwassersoffgas leicht zu bereiten und durch sehr geringe Mengen salpetriger Säure selbstentzündlich wird, so schlägt Landolt (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXVI, 193) vor, das nach Rose's Methode dargestellte Gas durch eine Salpetersäure von etwa 1,34 spec. Gew. zu leiten, zu welcher nur ein paar Tropfen rother rauchender Säure gesetzt sind. Zu viel salpetrige Säure oxydirt das Phosphorwasserstoff in der Flüssigkeit. Mit Untersalpetersäure versetztes Wasser bewirkt eben so wenig Selbstentzündlichkeit wie Anwesenheit von Chlor oder Brom.

Der Verf. ist der Ansicht, dass durch die salpetrige Säure eine kleine Quantität der Verbindung PH_2 gebildet werde, welcher die Selbstentzündlichkeit zukomme.

---

8) *Infusorien, welche ohne freies Sauerstoffgas leben und Gährung hervorrufen. Buttersäure-Ferment.*

Von L. Pasteur.

(Compt. rend. t. LII, p. 344.)

Man weiss wie viele Producte sich bei der sogenannten Milchsäuregährung bilden (s. dies. Journ. LXXIII, 447). Milchsäure, ein Gummi, Mannit, Buttersäure, Alkohol, Kohlensäure und Wassersroff erscheinen gleichzeitig oder nach einander in ausserordentlich veränderlichen Verhältnissen. Ich habe allmählich erkannt, dass das vegetabilische Ferment, welches den Zucker in Milchsäure umwandelt, verschieden ist von dem- oder denjenigen (denn es existiren zwei), welche die Bildung einer gummiartigen Substanz

bedingen, und dass diese letzteren keine Milchsäure erzeugen. Ferner habe ich gefunden, dass diese verschiedenen vegetabilischen Fermente unter keinen Umständen Buttersäure geben, wenn sie rein sind.

Es muss daher ein eigenes Buttersäureferment existiren, dieses ist aber, wie ich gefunden habe, ein Infusionsthier.

Dieses Resultat war so unerwartet, dass ich mich längere Zeit bemühte, das Erscheinen dieser Thiere zu verhindern, indem ich glaubte, dass sie sich von den Vegetabilien ernährten, welche ich für das Buttersäureferment hielt, bis ich den Zusammenhang zwischen diesen Infusorien und der Entstehung der Buttersäure erkannte.

Seitdem habe ich mich überzeugt, dass die Umbildung des Zuckers, des Mannits und der Milchsäure in Buttersäure ausschliesslich durch diese Infusorien bedingt wird, und dass sie daher als das wahre Buttersäureferment zu betrachten sind.

Dieselben sind kleine cylindrische Stäbchen, an den Enden abgerundet, gewöhnlich gerade, einzeln oder kettenartig zu zweien, dreien oder mehr zusammenhängend. Ihre mittlere Dicke ist 0,002 Mm. Die Länge eines einzelnen Gliedes einer solchen Kette wechselt zwischen 0,002 Mm. bis 0,015 oder 0,02 Mm. Sie bewegen sich gleitend vorwärts und ihr Körper bleibt dabei steif oder zeigt nur geringe Wellenbewegungen. Sie drehen sich, schaukeln oder bewegen sich lebhaft zitternd mit dem vorderen oder hinteren Theil ihres Körpers. Diese Bewegungen werden sehr deutlich, wenn sie 0,015 Mm. lang geworden sind. Häufig sind sie an einem Ende gekrümmt, manchmal an beiden Enden.

Sie pflanzen sich durch Theilung fort, offenbar hängt hiervon die Kettengliederung ab, welche sie zeigen. Das Glied, welches andere nach sich zieht, bewegt sich bisweilen lebhaft, wie um sich loszutrennen.

Obwohl die Körper dieser Vibrionen cylindrisch erscheinen, so glaubt man doch oft eine Reihe von Körnern oder kurzen kaum ausgebauchten Gliedern zu bemerken. Es sind diess ohne Zweifel die ersten Rudimente dieser kleinen Thiere.

Man kann diese Infusorien fortpflanzen wie die Bierhefe, und sie vervielfältigen sich, wenn das Mittel geeignet zu ihrer Ernährung ist. Aber was wesentlich ist, man kann sie in eine Flüssigkeit bringen, die nur Zucker, Ammoniak und Phosphate, also nur krystallisirbare und so zu sagen mineralische Stoffe enthält, und sie pflanzen sich fort in dem Maasse als die Buttersäuregährung fortschreitet. Das Gewicht der Vibrionen ist beträchtlich, obwohl immer gering im Vergleich zu der ganzen Menge der entstandenen Buttersäure, wie bei allen Fermenten.

Ist nun schon die Existenz von Infusorien, welche ein Ferment bilden, wichtig, so ist doch noch merkwürdiger, dass diese Vibrionen leben und sich ins Unbestimmte vermehren können, ohne die kleinste Menge Luft oder freien Sauerstoffs zu bedürfen.

Diese Infusorien leben nicht nur ohne Luft, sondern werden von dieser sogar getödtet. Lässt man durch eine Flüssigkeit, in welcher sie sich vermehren, eine beliebig lange Zeit Kohlensäuregas strömen, so beeinträchtigt diess das Leben und die Reproduction derselben nicht, während beim Durchströmenlassen von Luft schon nach ein oder zwei Stunden alle sterben, und die von ihrer Existenz abhängige Buttersäuregährung sogleich aufhört.

Es ist diess, wie ich glaube, das erste bekannte Beispiel von thierischen Fermenten und auch von Thieren, welche ohne freies Sauerstoffgas leben können.

Die Aehnlichkeit in der Lebensweise und den Eigenschaften dieser Thiere mit der Lebensweise und den Eigenschaften der vegetabilischen Fermente, welche gleichfalls ohne freien Sauerstoff leben können, ergiebt sich von selbst, ebenso wie die Schlüsse, welche daraus auf die Ursache der Gährungen gezogen werden können.

---

9) *Dreifach-gechlortes Amylchlorür.*

Wenn man nach A. Bauer (*Compt. rend. LI, p. 572*) trocknes Chlor in Amylhydrür leitet, so tritt eine lebhafte Reaction ein; die Flüssigkeit absorbirt das Chlor und es

entweichen grosse Mengen Chlorwasserstoff, dabei findet solche Erwärmung statt, dass der Rest der Flüssigkeit zum Sieden kommt und man genöthigt ist, das Destillat mehrmals zurückzugiessen.

Als während mehrerer Stunden ein Chlorstrom durchgegangen war, wurde die sehr dicke Flüssigkeit destillirt. Sie begann gegen 180° zu sieden, das Thermometer stieg sehr rasch auf 230° und blieb lange zwischen 230 und 240° stehen. Bei weiterem Erhitzen schwärzte sich die Flüssigkeit und zersetzte sich vollkommen bei 300° unter Zurücklassung von Kohle.

Die Analyse der bei 230—240° übergegangenen Portion ergab die Formel:

$$C_5H_8Cl_4 = C_5H_8 \left.\begin{matrix}Cl_3 \\ Cl\end{matrix}\right\}$$

Die Verbindung ist daher *dreifach-gechlortes Amylchlorür*, entstanden nach folgender Gleichung:

$$\left.\begin{matrix}C_5H_{11} \\ H\end{matrix}\right\} + 8Cl = C_5H_8 \left.\begin{matrix}Cl_3 \\ Cl\end{matrix}\right\} + 4HCl.$$

Dasselbe ist eine farblose eigenthümlich riechende Flüssigkeit, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether, schwerer als Wasser, sehr dick, nur beim Erhitzen brennbar mit gelber grüngesäumter Flamme. Mit alkoholischer Kalilösung wandelt es sich in einen Körper um, der als dreifach-gechlortes Amylen, $C_5H_7Cl_3$, angesehen werden kann, entstanden nach der Gleichung:

$$C_5H_8Cl_4 + KHO = C_5H_7Cl_3 + KCl + H_2O.$$

Derselbe hat ähnliche Eigenschaften wie das dreifach-gechlorte Amylchlorür und siedet bei 200°.

---

10) *Darstellung eines neuen blauen Farbstoffs, des Pariserblaus aus Anilin.*

Von Persoz, de Luynes u. Salvétat*).

(Compt. rend. t. LII, p. 448.)

Bei unseren weiteren Untersuchungen über die aus Anilin dargestellten Farbstoffe fanden wir, dass der von

*) Vergl. deren erste Abhandlung über die Anilinfarbstoffe (dies. Journ. LXXXI, 449).

uns mit dem Namen Fuchsinsäure belegte Farbstoff ganz verschieden ist von dem rothen Farbstoff der in der Mutterlauge bleibt, wenn man die von Hofmann (dies. Journ. LXXVII, 190) bei Einwirkung des Zweifach-Chlorkohlenstoffs auf Anilin entdeckte Base $C_{38}H_{17}N_3$ aus Alkohol umkrystallisirt.

Die Fuchsinsäure ist vollkommen löslich in Alkalien und verhält sich gegen diese wie eine wahre Säure; sie verbindet sich mit Ammoniak, Kali, Baryt etc. zu löslichen Verbindungen, deren Lösungen nach Behandlung mit Essigsäure zum Färben in den schönsten Nuancen angewendet werden können. Diese Löslichkeit in Alkalien gestattete uns, aus den mit den verschiedensten Namen belegten Handelsproducten dieselbe färbende Substanz auszuziehen.

Als wir genau nach Hofmann's Vorschrift zur Darstellung der Base verfuhren, erhielten wir wie dieser ein klebriges Oel, das nach und nach krystallinisch erstarrte und bei Reinigung der Base durch Alkohol eine je nach der Operation mehr oder weniger schön carmoisinroth gefärbte alkoholische Mutterlauge.

Auch unser Product war unlöslich in Wasser, löslich in Salzsäure, und diese Lösung gab mit Kali einen schmutzig rothen Niederschlag, der eine tiefcarmoisinrothe Lösung bildete. Hofmann glaubt, dass dieser Farbstoff derselbe sei wie die Fuchsinsäure, wir haben jedoch gefunden, dass derselbe ein Gemisch von zwei Stoffen, einem blauen und einen rothen Farbstoff ist.

Diese carmoisinrothe Substanz widersteht der Einwirkung kochender Alkalien, kann also nicht mit der Fuchsinsäure zusammengestellt werden, und wenn bei Hofmann's Versuch diese Säure entstünde, so müsste sie in den alkalischen Waschwässern sein, in welchen sich nicht die kleinste Menge davon findet; ausserdem ist die Entwickelung und das Bestehen dieses Farbstoffes abhängig von verschiedenen Umständen, Masse, Temperatur oder Zeit.

Erhitzt man dasselbe Gemenge, das sowohl im löslichen Theil als im Rückstand sehr schönes Carmoisinroth gab, während 30 Stunden, so entsteht in den bei 180° er-

haltenen Producten keine Färbung; diess Resultat darf nicht überraschen, denn beim Erhitzen eines Gemenges von 3 Th. festen Fuchsin und 10 Th. Zweifach-Chlorkohlenstoff unter denselben Umständen erhält man nur hellgelbe Flüssigkeiten, alles Roth ist verschwunden.

Ferner erhielten wir durch Aenderungen in Temperatur, Dauer des Versuchs und den resp. Mengen des Anilins und des Zweifach-Chlorkohlenstoffs Producte, welche viel reicher an Farbstoff waren als die von Hofmann dargestellten. Um das Fuchsin zu erhalten, muss man den Augenblick beobachten, in welchem es entsteht.

Es ist übrigens von Hofmann's rothem Farbstoff begleitet, der sich durch seine Unlöslichkeit in Kali kennzeichnet, und der in überwiegender Menge vorhanden ist.

Wir haben ferner versucht, was unter den von Hofmann eingehaltenen Bedingungen die Mischung von wasserfreiem Zinnchlorid und Anilin gäbe, welche das Lyoner Roth liefert.

9 Grm. Zinnchlorid und 16 Grm. Anilin wurden in verschlossener Röhre während 30 Stunden auf ungefähr 180° erhitzt lieferten aber weder einen rothen noch einen violetten, sondern einen sehr lebhaft und rein blauen Farbstoff, der bei einfachem Behandeln mit Wasser die thierische Faser in den schönsten Nuancen färbt.

Dieses Blau, das den Säuren widersteht, wird durch schwache Alkalien dunkler, durch concentrirte violettroth. Da es seine Nuance und seine Reinheit in künstlichem Lichte behält, so wird es bald in der Industrie neben den vielen anderen gefärbten Derivaten des Anilins Anwendung finden. Wir wollen die Farbe *Pariserblau* nennen.

---

11) *Leichte Darstellung des Jod- und Bromwasserstoffäthers mittelst amorphen Phosphors.*

Von J. Personne.

(Compt. rend. t. LII, p. 468.)

In einer früheren Mittheilung (s. dies. Journ. LXXII, 202) habe ich gezeigt, dass sich der amorphe Phosphor

gegen verschiedene Agentien wie der gewöhnliche verhält, dass aber seine Reactionen weniger intensiv sind. Diese Thatsache führte mich darauf, den gewöhnlichen Phosphor durch den amorphen zu ersetzen bei Darstellung einiger Verbindungen, die wegen der heftigen Reactionen des gewöhnlichen Phosphors bis jetzt nur mit Schwierigkeit erhalten werden konnten; es gelang mir diess sehr vollkommen bei Bereitung des Jodwasserstoff-, Bromwasserstoffäther und selbst der Jodwasserstoffsäure, und ich bin überzeugt, dass man den amorphen Phosphor mit Vortheil in vielen Fällen an Stelle des gewöhnlichen wird anwenden können.

Jodwasserstoffäther. Man bringt in eine tubulirte mit Vorlage versehene Retorte 30 Grm. amorphen Phosphor in Pulverform und 120 Grm. absoluten Alkohol und fügt dann auf zwei Mal mit einer Pause von einigen Minuten 100 Grm. Jod zu, erwärmt darauf die Retorte und destillirt so lange, bis das Uebergegangene nicht mehr von Wasser getrübt wird. Das Destillat ist kaum gefärbt durch Jod und wird durch Schütteln mit Wasser, das einige Tropfen Kali enthält, vollkommen farblos; es beträgt fast die berechnete Menge. 100 Grm. Jod gaben 125, 120, 118 Grm. Jodäthyl, die Rechnung verlangt 123 Grm.

Es ist leicht, auf solche Weise in ¼ Stunde 150 Grm. Jodäthyl, ja in der Stunde 1 Kilo darzustellen. Die angewendete Menge des amorphen Phosphors ist grösser als die berechnete, es schadet diess aber durchaus nichts, denn er bleibt in der Retorte zurück und kann durch Waschen mit warmem Wasser von anhängender phosphoriger und Phosphorsäure gereinigt, mit allen seinen Eigenschaften wieder erhalten werden.

Bromwasserstoffäther. 40 Grm. amorpher Phosphor und 150—160 Grm. absoluter Alkohol werden in eine tubulirte mit Vorlage versehene Retorte gebracht und dann nach und nach 100 Grm. Brom zugegossen, mit Hülfe einer in den Alkohol tauchenden, unten etwas ausgezogenen und gebogenen Röhre. Man muss das Brom allmählich zusetzen, weil sonst bei der heftigen Einwirkung schon während der Operation ein grosser Theil des Products überdestilli-

ren würde. Es ist gut, die Retorte in kaltes Wasser zu setzen und auch die Vorlage abzukühlen. Ist alles Brom zugegossen, so entfernt man die Trichterröhre, giesst die geringe Menge des Destillats in die Retorte zurück und destillirt nun ebenso wie beim Jodäthyl angegeben.

Die Darstellung des Bromäthyls nach diesem Verfahren gelingt ebenfalls sehr leicht, nur erfordert sie doppelt so viel Zeit wie beim Jodäthyl, und man erhält auch hierbei fast die berechnete Menge, so gaben **100** Grm. Brom **122**, **115**, **120** Grm. Product (berechnet **136** Grm.). Die Differenz rührt von den Verlusten an Brom her, die beim Eingiessen stattfinden.

Jodwasserstoffsäure. Man bringt in eine mit Glasstöpsel versehene tubulirte Retorte eine genügende Menge amorphen Phosphor, bedeckt mit einer Schicht Wasser, und fügt Jod zu während man schwach erwärmt, es entwickelt sich dann ein regelmässiger Strom von Bromwasserstoffgas, vollkommen frei von Joddampf.

---

12) *Ueber die Einwirkung der Jodüre des Methyls, Aethyls und Amyls auf einige Cyanüre.*

Die Beobachtung, dass sich Quecksilberchlorid in Gegenwart von Jodmethyl, -äthyl oder -amyl so leicht zersetzt, veranlasste Schlagdenhauffen, die Einwirkung dieser Körper auf die alkalischen und metallischen Cyanüre zu untersuchen (*Compt. rend. t. XLVIII, p.* 228).

Eine Lösung von *Cyankalium* der freiwilligen Verdunstung in Gegenwart einer alkoholischen Lösung von Jodmethyl oder -äthyl überlassen zersetzt sich nicht, sondern es dunsten einfach die flüchtigen Jodwasserstoffäther ab, auch beim Kochen einer alkoholischen Cyankaliumlösung mit den Jodverbindungen und mehrmaligem Zurückgiessen der Destillationsproducte wird das Cyankalium nicht zersetzt. Erhitzt man aber trocknes Cyankalium mit Alkohol und Jodäthyl oder Jodmethyl in verschlossener Röhre auf 100° im Wasserbad, so bedecken sich nach ½ Stunde die Wände der Röhre mit farblosen würfelförmigen Krystallen;

beim Oeffnen der Röhre entweicht kein Gas und man erkennt bei der Destillation des flüssigen Röhreninhaltes an dem Zwiebelgeruch, dass Cyanäthyl oder Cyanmethyl entstanden ist, auch giebt die Flüssigkeit mit alkoholischer Kalilösung und Eisenoxydoxydulsalzen einen reichlichen in Salzsäure unlöslichen Niederschlag von Berlinerblau.

Cyankalium und Jodamyl zersetzen sich erst beim Erhitzen der Röhre auf 140° in einem Chlorcalciumbad. In der Röhre sind dann gleichfalls grosse farblose Krystalle von Jodkalium entstanden, beim Oeffnen zeigt sich der Geruch des Cyanamyls und es entsteht mit Kali und Eisensalz gleichfalls Berlinerblau.

Trocknes Cyanbaryum giebt mit den drei Jodverbindungen unter denselben Umständen Jodbaryum und den entsprechenden Cyanwasserstoffäther.

Cyanzink erlitt bei sechsstündigem Erhitzen auf 140—160° mit den Jodüren keine Zersetzung.

Cyansilber war nach 2 Stunden beim Erhitzen mit Jodäthyl auf 160° im Oelbad zersetzt in Jodsilber und Cyanäthyl, ebenso *Cyanblei*, als ich 3,8 Grm. trocknes Cyanblei mit 4,6 Grm. Jodäthyl in der Röhre auf 180° erhitzte; das Jodblei war krystallisirt und eben so schön gelb gefärbt wie das aus Wasser krystallisirte.

Diese Doppelzersetzungen haben insofern Interesse als sie mit im Allgemeinen unlöslichen Körpern in Gegenwart von flüchtigen Verbindungen eintreten, die bei gewöhnlicher Temperatur ohne alle Wirkung auf sie sind.

---

13) *Das sogen. Leucinsäurenitril,*

welches früher von Hesse unter den Fäulnissproducten der Hefe beschrieben ist (s. dies. Journ. LXX, 38), findet sich nach Limpricht und Hesse (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXVI, 201) in geringerer Menge auch in dem aus Horn mittelst Schwefelsäure bereiteten Tyrosin. Man kocht letzteres mit Weingeist aus, verdampft den Auszug und krystallisirt den Rückstand davon mehrmals aus heissem absoluten Alkohol um. Dann scheidet sich das Leu-

ısäurenitril in langen seideglänzenden Nadeln aus, die ischen 173—180° unverändert sublimiren, schwer in ;ther, leicht in starkem Weingeist, kaum in kalten, mehr heissen Wasser sich lösen und die schon früher angebene Zusammensetzung $C_{12}H_{11}NO_2$ besitzen.

Die Verf. meinen, dass der Stoff auch im thierischen ganismus werde angetroffen werden, da er in dem bei ulniss von Proteïnsubstanzen (Hefe) entstandenen sogen. eudoleucin enthalten war und bei Einwirkung von Säure f Proteïnsubstanzen entsteht.

---

14) *Grüne und violette mineralische Farbstoffe.*

Salvétat (*Compt. rend. t. XLVIII, p.* 295) beschreibt nige grüne und violette Farbstoffe, von welchen die steren in gewissen Fällen die grünen Arsenik- oder Kupferrben ersetzen können.

Chromgrün, dargestellt in den verschiedensten Nuancen ırch Glühen von Chromsesquioxyd, Thonerdehydrat und ›hlensaurem Kobaltoxyd in einer oxydirenden Atmosphäre, igt sich als sehr reicher und beständiger Farbstoff, und ›nnte mit Vortheil in der Malerei, Zeugdruckerei und auf ıpier angewendet werden. Man kann bei gewissen Verltnissen dieser Bestandtheile sogar mehrere blaue Farben rstellen.

Chromoxydhydrat. Dasselbe gilt von dieser prächtigen ırbe, die in der feineren Malerei schon lange unter den ımen Smaragdgrün oder Pannetier's Grün bekannt ist; ıs Verfahren zur Darstellung wurde aber geheim gehalten.

Wenn man ein Gemenge von saurem chromsauren ıli und krystallisirter Borsäure vorsichtig zum Rothglühen hitzt, so entsteht unter Entweichen von Wasser und uerstoffgas eine grüne Masse, die als borsaures Chromydkali betrachtet werden kann.

$$8(BO_3, 3HO) + KO, 2CrO_3 = Cr_2O_3, 6BO_3 + KO, 2BO_3 + 24HO + O_3.$$

Wasser zersetzt dieses Borat und es bleibt unter Aushung von Borsäure und borsaurem Kali grünes Chromydhydrat von der Formel $Cr_2O_3, 2HO$ zurück.

[redacted]

Dasselbe zeigt besondere Eigenschaften, denn es löst sich nur bei sehr anhaltendem Kochen in Salzsäure, beim Erhitzen wird es vor beginnender Rothgluth braun und verliert sein Wasser.

Die Zersetzung des Doppelborats von Chromoxyd und Kali ist begleitet von einer Veränderung der Farbe und bedeutendem Aufschwellen; giesst man das Wasser in kleinen Mengen auf, so tritt Wärmeentwickelung ein.

Durch Zusatz von Thonerde zu dieser Farbe kann die Nuance sehr verändert werden.

Rosa und *Violett* von *Kobalt.* Wenn man ein Kobaltsalz mit phosphorsaurem Natron fällt, so entsteht ein sehr schön rosa gefärbter Niederschlag, der blos an der Luft getrocknet zu werden braucht.

Man weiss, dass das Eisenoxyd beim Glühen je nach der Temperatur eine orange bis ins Violette spielende Farbe annimmt. Aehnlich verhält sich das phosphorsaure Kobaltoxyd, seine Farbe wechselt mit der Temperatur von Rothviolett bis Blauviolett.

Nickelgelb. Das lufttrockne grünlichweisse Nickelphosphat wird in der Rothgluth gelb und kann in diesem Zustande als Farbe dienen.

---

15) *Notiz über Kohlensäurebestimmung.*

Als das Barytwasser nach Absorption der Kohlensäure durch Filtration vom Niederschlag befreit wurde, ergaben sich so hohe Werthe für die nach der Titrirung berechnete Kohlensäure, dass die Filtration an sich die Schuld zu tragen schien. In der That hat auch Herr Dr. Eisenstuck bei Titrirung von Barytwasser, was unter Ausschluss aller Kohlensäure durch Papier filtrirt worden war, gefunden, dass das Papier eine nicht unbeträchtliche Menge Barythydrat selbst aus verdünnten Lösungen ausfällt. Es hat mich dieses unvermuthete Verhalten etwas misstrauisch gegen einige Werthe gemacht, die ich in meiner Abhandlung über die Capacität der Phosphorsäure (dies. Journ. LXXX, 193) mitgetheilt habe, es ist mir leider noch nicht möglich gewesen, durch das Experiment mich zu vergewissern, ob ich der Absorptionskraft der Pflanzenfaser für Alkalien und alkalische Erden in verdünnter alkalischer Lösung hinreichend Rechnung getragen habe. A. Müller.

XLVIII.
Chemische Untersuchung einiger Mineralquellen zu Soden und Neuenhain.

Von

Dr. W. Casselmann.

Der am südlichen Abhange des Taunus gelegene, erst in der letzten Zeit sehr in Aufnahme gekommene Kurort *Soden* ist durch seinen grossen Reichthum an Quellen besonders ausgezeichnet. Man kennt deren bis jetzt 24, von denen aber nur 13 bis 15 gefasst sind und zu medicinischen Zwecken benutzt werden. Das unmittelbar nördlich von Soden ansteigende Gebirge besteht aus Sericitschiefer, dessen Schichten im Allgemeinen aus Nordost gegen Südwesten streichen und zu 45 bis 50° nach Nordwest einfallen. An den südlichen Abhängen des Gebirges legen sich die aus Kies, grauem Letten und Litorinellenkalk bestehenden Tertiärschichten des Monithales an, welche von Alluvialletten überlagert werden. Die Quellen kommen theils unmittelbar auf oder nur in geringer Entfernung von der Grenze des Sericitschiefers zu Tage, zeigen aber nicht alle in ihrer Zusammensetzung bedeutende Verschiedenheiten. Der vorherrschende Bestandtheil in allen ist das Kochsalz, welches jedoch in den reicheren 1,5 p.C. nicht übersteigt. In früheren Zeiten hat man die Quellen (namentlich Nr. VII) gradirt und versotten, was sich jedoch später, nachdem an mehreren anderen Orten reichere Quellen und Salzlager erbohrt worden waren, nicht mehr rentiren konnte, weswegen die Salzgewinnung bereits seit etwa 30 Jahren eingestellt worden ist.

Die Temperatur sämmtlicher Quellen ist höher als die der Atmosphäre, überstieg aber bei den früher bekannten 24,38° C. nicht, so dass den Bädern, die aus ihnen entnommen wurden, die erforderliche Temperatur durch künstliche Wärme ertheilt werden musste. Die Hoffnung, eine reichere und wärmere Quelle zu Tage zu fördern, veranlasste

[redacted]

die Nassauische Regierung in der Nähe der Quellen Nr. VI und Nr. VII ein Bohrloch niederzutreiben, welches denn auch eine für den Kurort sehr wichtige *Sprudelquelle* geliefert hat. Die betreffenden Bohrarbeiten und die Art und Weise wie die neue Quelle gefasst wurde, sind ausführlich von dem diese Arbeiten leitenden Herrn Bergmeister Giebeler zu Wiesbaden in Heft XIII der Jahrbücher des Vereins für Naturkunde im Herzogthum Nassau geschildert worden, hier möge aus dieser Quelle nur das Folgende erwähnt werden. Die Arbeiten begannen im Februar 1857; der Bohrschacht erreichte, nachdem er durch Dammerde, alten Bauschutt, Alluvialletten und schwache Torfschichten abgeteuft war, schon in 15,6 Fuss Nass. (1 Fuss = 10 Zoll = 0,3 Meter) Sericitschiefergerölle; das auf seiner Sohle nach Kind's Methode mit einem Durchmesser von 1,22 Fuss angesetzte, durch eine fortlaufend eingeführte eiserne Röhrentour geschützte Bohrloch erreichte in 26 Fuss Tiefe den Sericitschiefer, und wurde darin bis zum 16. August 1858 bis zu einer Tiefe von 700 Fuss niedergebracht. Die genannte Weite des Bohrlochs wurde jedoch nur so lange beibehalten, als es in den oberen, verwitterten Schieferschichten stand, nach Erreichung des festen Gesteins erhielt es 1 Fuss Durchmesser und eine demselben entsprechende eiserne Röhrentour.

Die Leitung der chemischen Untersuchung des erbohrten Wassers war mir von der Landesregierung übertragen worden, und die an Ort und Stelle auszuführenden Versuche wurden theils von mir selbst, theils von Herrn Bergmeistereiaccessist Müller ausgeführt. Die Bestimmung des Chlorgehaltes geschah, wenn es nur auf eine annähernde Ausmittellung ankam, nach der Methode von Mohr durch Titriren mit salpetersaurem Silberoxyd unter unter Zuhülfenahme von chromsaurem Kali. Der Einfachheit wegen ist im Nachstehenden dieser Chlorgehalt stets als Kochsalz angeführt.

Schon auf der Sohle des Bohrschachtes zeigte sich eine Quelle von 0,5 p.C. Kochsalz mit einer Temperatur von 12,5°, welche sich beim Einsenken des Bohrtäuchers

in diesen hineinzog und bei 32 Fuss Tiefe eine nicht unbedeutende Gasentwickelung beobachten liess. Der Salzgehalt stieg im Verlaufe der Bohrarbeiten allmählich bis zu 550 Tiefe auf 1,78 bis 1,80 p.C., blieb aber von da an bis zur Beendigung derselben unverändert, die mit dem Geothermometer auf dem tiefsten Punkte gemessene Temperatur stieg ebenso allmählich auf 35,75° bis zu 660 F. Tiefe, und blieb von da an, während sie in den vorhergehenden 40 F. noch um einen ganzen Grad gestiegen war, constant. Da hieraus geschlossen werden musste, dass eine Vermehrung des Salzgehaltes bei Fortsetzung des Bohrers wohl nicht zu erwarten sei, eine wesentliche weitere Temperaturerhöhung aber sehr viel bedeutendere Tiefarbeiten erfordern würde und letztere den anderen benachbarten Quellen gefahrbringend erschienen, so wurde die Bohrung bei 700 F. Tiefe eingestellt.

Auch die Kohlensäure vermehrte sich während der Fortschritte der Bohrarbeiten. Bei 74 F. Tiefe erreichte ihr Betrag bereits eine solche Höhe, dass das Wasser in dem Zwischenraum zwischen den beiden Röhrentouren längere Zeit sprudelartig überströmte, bei 107 F. Tiefe erschienen zwölf solcher Sprudel von geringerer Dauer, eine Erscheinung, welche sich im Verlaufe der Bohrarbeiten noch öfter und zwar in gesteigerter Stärke wiederholte, so dass Sprudel entstanden, welche 3 bis 5 Stunden anhielten.

Zur Ausbüchsung des Bohrloches wurde eine Röhrentour von Eichenholz bis auf den tiefsten Punkt eingelassen. Dieselbe bestand aus Eichenstämmen, welche auf einen Durchmesser von 9 Zoll abgedreht und auf 3,5 Zoll lichte Weite durchbohrt waren. Bei der Zusammenfügung derselben wurde das untere conisch zugespitzte Ende jeder in das ebenso erweiterte obere Ende der folgenden eingefügt, und um die Verbindungsstelle ein kupferner, stark verzinnter Muff mit Holzschrauben befestigt. Die untersten 150 Fuss waren, um der Quelle den Eintritt zu ermöglichen, mit zahlreichen Löchern versehen. In diese hölzerne Röhrentour wurde zuletzt eine 300 Fuss lange, gut verzinnte kupferne Steigröhre mit einem 9 Linien

weiten Mundstück eingelassen, welche über der Schachtsohle 20 Fuss und über der Erdoberfläche 4,5 Fuss hervorragt.

Das Niveau der Quelle stand im Innern des Rohres bis 7 Fuss unter der Sohle des Bohrschachtes. Um sie nach Belieben heben und abstellen zu können, ist in der Steigröhre, in 1,5 Fuss Höhe über der Sohle des Bohrschachtes ein Dreiweghahn eingeführt, welcher durch ein seitlich angebrachtes Rohr mit einer doppelt wirkenden Saug- und Druckpumpe in Verbindung steht. Nach dem ersten Anpumpen erschien der Sprudel in einer Höhe von 16 bis 18 Fuss über der Oeffnung der Steigröhre, ging aber nach Verlauf von 2½ Stunden auf die Höhe von 7 Fuss zurück, in welcher er sich während des Sommers 1859 bis in den November, wo er abgestellt wurde, constant erhielt. Auf die Veränderungen, welche er später zeigte, werde ich weiter unten zurückkommen.

Die geschilderten Bohrarbeiten waren die Veranlassung, dass ausser der neuen Quelle noch mehrere andere zu *Soden* und die in dem benachbarten *Neuenhain* analysirt wurden, welche entweder bisher noch gar nicht oder doch vor längerer Zeit*) untersucht waren. Die Methode der Analyse und deren Resultate theile ich im Nachstehenden mit.

Die Sodener Mineralquellen zerfallen ihrem chemischen Charakter nach in zwei verschiedene Classen. Ein Theil (Nr. I, III und X), in Ansehung des Gesammtgehaltes an festen Bestandtheilen und an Kohlensäure zu den schwächeren gehörend und in einem von den übrigen ziemlich bestimmt abgesonderten Rayon liegend, enthält kohlensaures Natron und kann daher alle alkalischen Erden nur in Form von kohlensauren Salzen enthalten, die anderen (XVIII, IV, VI, VII und Sprudel) sind alle rein salinische Quellen, in welchen sich auch Gyps, Chlorcalcium und Chlormagnesium vorfindet. Das Verhältniss ihrer Bestand-

---

*) Untersuchung der Mineralquellen zu Soden von Justus Liebig. Wiesbaden, gedruckt bei Enders. 1838. v. Liebig analysirte die Quellen III; VI, A; VI, B; VI, C; XVIII und XIX.

theile unter einander ist übrigens bei den einzelnen so verschieden, dass sie keineswegs als dieselbe Quelle, welche vielleicht nur mit verschieden reichhaltigen Zuflüssen süssen Wassers in Verbindung stände, betrachtet werden können.

Bei der Ausmittelung der Gesammtmenge der festen Bestandtheile der Quellwasser wurde die Austrocknung des Abdampfungrückstandes stets bei 150^0 vorgenommen.

Die in dem Wasser vorhandenen Mengen von *Schwefelsäure* und *Chlor* wurden in der gewöhnlichen Weise durch Chlorbaryum, beziehungsweise salpetersaures Silberoxyd bestimmt. Die Schwefelsäure nahm man in den alkalischen Quellen als an Kali, in den übrigen als an Kalkerde und nur einen Ueberschuss über den hierzu erforderlichen Betrag als an Kali gebunden an. Zur Bestimmung des *Broms* wurden stets 20 bis 40 Liter nach Hinzufügung von Soda, wenn solche nicht bereits im Wasser vorhanden war, zuletzt im Wasserbad, zur staubigen Trockenheit verdampft und der Rückstand mit 90proc. Alkohol erschöpft. Die erhaltene Lösung wurde abermals zur Trockne destillirt und der Rückstand mit absolutem Alkohol in der Siedhitze bis zur Auflösung aller Bromverbindungen behandelt. Letzteres Verfahren wurde so lange wiederholt, bis das Brom in einem Rückstande concentrirt war, der nur wenige Gramme wog. Dieser wurde nun in Wasser gelöst, und in dem Gemenge von Chlor- und Bromsilber, welches durch etwas überschüssiges salpetersaures Silberoxyd gefällt worden war, das Brom durch Behandeln in einem Strome von Chlorgas bestimmt. In einigen Quellen war der Bromgehalt so gering, dass er auf die angegebene Weise nicht ermittelt werden konnte. Alsdann begnügte ich mich mit der Nachweisung desselben in dem Rückstande der alkoholischen Extracte mit Hülfe von Chlorwasser und Aether. In den nicht alkalischen Quellen wurde das Brom als an Magnesium gebunden angenommen, in den alkalischen konnte es nur in Verbindung mit Natrium vorhanden sein. Einige Quellen enthielten auch eine nachweisbare Spur *Jod*, die freilich so gering war, dass eine quantitative Bestimmung unausführbar erscheinen musste. Wenn näm-

[redacted]

lich die wässrige Lösung des Rückstandes des alkoholischen Extractes, welcher von 20 bis 40 Liter Wasser erhalten war, mit Palladiumchlorür versetzt worden war, bildeten sich nach längerer Zeit ganz geringe Mengen eines schwarzen Absatzes, welche beim Kochen mit Sodalauge in letzterer Jodnatrium entstehen liessen, wie man sich an schwachen aber deutlichen Reactionen mit Salpetersäure und Stärkelösung, und mit Salpetersäure und Chloroform überzeugte.

Zur Bestimmung der *Alkalien* wurde die Kieselsäure aus dem Wasser durch Abdampfen zur Trockne mit etwas überschüssiger Salzsäure, die Schwefelsäure nach dem Auflösen des Rückstandes in Wasser durch Chlorbaryum, das Eisenoxydul, die Thonerde, die Kalkerde und die hinzugefügte Baryterde durch Ammoniak, oxalsaures Ammoniak und etwas kohlensaures Ammoniak entfernt. Die filtrirte Flüssigkeit wurde in einem Platintiegel zur Trockne gedampft, der Rückstand zur Entfernung des Salmiaks geglüht, in Wasser gelöst, die Lösung mit Quecksilberoxyd vermischt, abermals zur Trockne verdampft, der Rückstand zur Entfernung der Quecksilberverbindungen geglüht, wiederum mit Wasser behandelt und die Lösung von der ungelöst gebliebenen Bittererde abfiltrirt. Beim Eindampfen dieser Lösung setzte sich fast immer noch kohlensaure Kalkerde und Bittererde ab, weswegen dieselbe dem ganzen Verfahren, welches zur Abscheidung dieser beiden Erden erforderlich ist, noch einmal unterworfen wurde. Die so erhaltene Flüssigkeit wurde mit ein wenig Salzsäure versetzt, wieder zur Trockne verdampft, der Rückstand, welcher Kalium, Natrium und Lithium in Verbindung mit Chlor enthielt, nach dem Glühen gewogen und hierauf nach erfolgtem Wiederauflösen zur Bestimmung des *Chlorkaliums* mittelst Platinchlorid in der gewöhnlichen Weise benutzt. Um die Menge des *Chlorlithiums* auszumitteln wurden 20 bis 40 Liter unter Zusatz von einer zur Fällung aller Kalk- und Bittererdesalze hinreichenden Menge Soda zur Trockne verdampft und der Rückstand mit siedendem Wasser erschöpft, so dass auch alles kohlensaure Lithion in Lösung sein musste. Die Flüssigkeit

wurde nach dem Ansäuern mit Salzsäure abermals zur Trockne verdampft und der Rückstand mit Aetheralkohol, dem eine geringe Menge Salzsäure zugesetzt war, erschöpft. Letztere Lösung wurde wieder zur Trockne destillirt und der Rückstand abermals mit angesäuertem Aetheralkohol behandelt, und dieses Verfahren so oft wiederholt, bis Aetheralkohol Alles, ohne einen Rückstand zu lassen, auflöste. Die so erhaltene Lösung wurde wieder zur Trockne verdampft und der Rückstand nach schwachem Glühen als Chlorlithium gewogen. Nach Abzug des Chlorkaliums und des Chlorlithiums ergab sich der Betrag des *Chlornatriums*. Von der so gefundenen Chlorkaliummenge konnte jedoch nur derjenige Betrag als im Wasser von vornherein vorhanden angenommen werden, welcher nach Abzug der dem etwa vorhandenen schwefelsauren Kali entsprechenden Menge übrig blieb.

Die Prüfung, ob ein Theil des *Natriums* als *kohlensaures* Salz im Wasser vorhanden war, wurde mit Mengen von 10 bis 20 Liter vorgenommen. Dieselben wurden, zuletzt im Wasserbade, zur Trockne verdampft, der Rückstand, zur Entfernung etwa vorhandener Salze mit organischen Säuren mit Alkohol extrahirt und sodann mit Wasser behandelt. Die wässrige Lösung wurde bis zur Krystallisation eingeengt, die Mutterlauge unter der Luftpumpe zur Trockne gebracht und der Rückstand wieder mit wenig Wasser behandelt. Bei einigen Quellen reagirte diese Lösung stark alkalisch, brauste mit Salzsäure und erzeugte mit Chlorcalcium-, Gyps- und Manganvitriollösung etc. Niederschläge, welche mit Säuren Kohlensäure entwickelten. Von den Wässern, in welchen auf diese Weise Soda gefunden war, wurde natürlich mehr Chlornatrium erhalten, als der nach Abzug des Chlorkaliums und Chlorlithiums noch disponibeln Chlormenge entsprach. Der sich hieraus ergebende Ueberschuss von Natrium musste als Bromnatrium und als kohlensaures Natron in Rechnung gebracht werden. In der Neuenhainer Quelle wurde die Menge des kohlensauren Natrons direct und zwar maassanalytisch mit Hülfe von Natronlauge und Oxalsäurelösung bestimmt. In den Quellen, welche kein kohlensaures Na-

tron enthielten, fand sich dagegen mehr Chlor vor, als dem erwähnten Chlornatrium entsprach.

Zur Bestimmung des *Ammoniaks* wurden 2 Liter mit Salzsäure schwach übersättigt, rasch auf ein kleines Volumen eingedampft und in eine Tubulatretorte übergefüllt, welche mit einer Vorlage luftdicht in Verbindung stand. In den Tubulus der Vorlage war ein mit Glasstücken gefülltes Glasrohr luftdicht eingefügt, durch welches verdünnte Salzsäure in die Vorlage eingegossen wurde. Zu der Flüssigkeit in der Retorte brachte man etwas überschüssige Natronlauge und destillirte sie alsdann bis auf einen kleinen Theil in die Vorlage hinüber. Die so erhaltene Salmiaklösung wurde abermals auf ein kleines Volumen eingedampft und der Salmiak mit Platinchloridlösung in der gewöhnlichen Weise abgeschieden. Derselbe Versuch wurde ohne Wasser, nur mit den nämlichen Mengen der angewandten Reagentien wiederholt, und die hierbei erhaltene Menge Platinsalmiak von der eben erwähnten abgezogen.

In den alkalischen Wässern wurde die gefundene Ammoniakmenge als kohlensaures Salz, in den übrigen als Salmiak in Rechnung gebracht.

Die Abscheidung des Eisenoxyduls, Manganoxyduls und der Thonerde einerseits von Kalk- und Bittererde andererseits geschah, nach Entfernung der Kieselsäure, durch Schwefelammonium mit der Vorsicht, dass die Fällung nach Wiederauflösung des ersten Niederschlags wiederholt wurde, um sicher zu sein, dass keine Kalkerde mit niedergefallen sei. Die *Kalkerde* wurde in der gewöhnlichen Weise durch oxalsaures Ammoniak, die *Bittererde* durch phosphorsaures Ammoniak bestimmt. Die Trennung des Eisens (als Oxyd) und der Thonerde von Manganoxydul geschah durch kohlensaure Baryterde und die des Eisenoxyds von der Thonerde durch Kali. Zur Bestimmung des *Manganoxyduls* und der *Thonerde* wurden stets mehrere Liter verwandt, letztere aus der alkalischen Lösung durch Salzsäure und kohlensaures Ammoniak gefällt, und ersteres aus der Baryterde enthaltenden Flüssigkeit, nach Entfernung dieser Erde mittelst Schwefelsäure, durch kohlen-

saures Natron in der Wärme gefällt. (Abdampfungen von Flüssigkeiten, in denen Thonerde bestimmt werden sollte, wurden stets in Platingefässen vorgenommen.) Das *Eisen* wurde nach Wiederauflösen des Oxyds mit Ammoniak niedergeschlagen. Mitunter wurde das Eisen auch maassanalytisch durch Chamäleon bestimmt.

In den alkalischen Quellen waren, wie bereits bemerkt, Kalkerde und Bittererde nur als kohlensaure Salze enthalten, die anderen Quellen enthielten jedoch auch Gyps, Chlorcalcium und Chlormagnesium. Um die Menge dieser Salze zu bestimmen, wurde eine Portion Wasser mehrere Stunden im Kochen erhalten, und das dabei verdampfende Wasser stets wieder ersetzt. Es wurde hierauf die Kalkerde in dem Niederschlage und in der Lösung besonders bestimmt und die erstere als kohlensaures Salz in Rechnung gebracht. Für die letztere wurde zuerst die Schwefelsäure in Anspruch genommen und was alsdann noch übrig blieb als Chlorcalcium berechnet. Hierdurch war noch nicht alles Chlor gebunden; der Rest wurde daher als mit Magnesium verbunden angesehen. Die übrige Bittererde musste alsdann mit Kohlensäure verbunden sein. Es ist richtiger, die Quantitäten der löslichen Bittererde in der eben geschilderten Weise zu berechnen, als sie in ähnlicher Weise wie die Kalkerdeverbindungen in dem durch Kochen erhaltenen Niederschlage und der davon abfiltrirten Flüssigkeit direct bestimmen zu wollen, weil die kohlensaure Bittererde auch in salzhaltigen Flüssigkeiten gar nicht unbeträchtlich löslich ist. Letzteres Verfahren wurde nur einmal, bei der Analyse des Wassers der Sprudelquelle aus 107′ Tiefe angewandt.

Die *Kohlensäure* wurde stets maassanalytisch bestimmt. In ein kurz zuvor filtrirtes Gemisch von Chlorcalciumlösung und hinreichendem Salmiakgeist wurde mit einem Stechheber ein abgemessenes Wasservolumen eingetragen. Bei der Quelle Nr. III, welche aus einer Röhrenfassung ausläuft, war diess nicht möglich, weswegen die mit dem genannten Flüssigkeitsgemisch vermengte Wassermenge dem Gewicht nach bestimmt wurde. Nachdem die Flaschen, worin man die Vermischung vornahm, fest verkorkt und

und gut umgeschüttelt waren, liess man den entstandenen Niederschlag sich gut absetzen und wusch ihn durch Decantation aus, wobei die über demselben stehende, sich sehr leicht vollkommen klärende Flüssigkeit mittelst eines Quetschhahnhebers abgezogen wurde. Der Niederschlag wurde sodann in einem bekannten, überschüssigen Volum verdünnter Salpetersäure aufgelöst und der Ueberschuss der letzteren durch Natronlauge und dieselbe Salpetersäure gemessen. Von dem so ausgemittelten Gesammtgehalt an Kohlensäure wurde diejenige abgezogen, welche an Eisenoxydul, Manganoxydul, Kalkerde, Bittererde, Natron und Ammoniumoxyd zu neutralen Salzen gebunden war. Der Unterschied ergab den Gehalt an *freier Kohlensäure.*

Zur Prüfung auf *Arseniksäure* wurden 20 Liter bis auf ein kleines Volum eingedampft, letzteres mit Salzsäure vermischt und nach einigem Digeriren filtrirt. Die erhaltene Lösung wurde mit schwefliger Säure versetzt, bis zur Entfernung des Ueberschusses der letzteren gekocht und mit Schwefelwasserstoff übersättigt. Den erhaltenen Niederschlag behandelte man nach dem Trocknen mit rother rauchender Salpetersäure, und die dabei gewonnene Lösung versetzte man mit einem Gemenge von Salmiakgeist, Salmiak- und Bittersalzlösung. Mehrere Quellwässer ergaben hierbei einen Niederschlag, der bei nachherigem Auflösen in verdünnter Salzsäure und Behandeln der Lösung mit schwefliger Säure und Schwefelwasserstoff deutlich gelbe Flocken absetzte, also sich bestimmt als arseniksaures Bittererdeammoniak herausstellte; aber nur der aus dem Wasser der Quelle Nr. IV erhaltene Niederschlag war wägbar.

Die von dem zuerst erwähnten, durch Schwefelwasserstoff entstandenen Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit wurde, nach Entfernung des Schwefelwasserstoffs, mit angesäuertem molybdänsauren Ammoniumoxyd versetzt. Nur wenn hierbei nach längerem Stehen in der Wärme ein Niederschlag entstand, wurde die Gegenwart von *Phosphorsäure* angenommen. War derselbe zur quantitativen Bestimmung der Phosphorsäure ausreichend, so wurde er in

Ammoniak aufgelöst und die Phosphorsäure wie gewöhnlich durch Bittersalz abgeschieden.

Es wurde auch auf die Gegenwart von *Baryt-* und *Strontianerdeverbindungen* geprüft, indem man den Rückstand von 20 bis 30 Liter mit Salzsäure behandelte, was dabei ungelöst blieb mit Kalilauge auskochte, nach dem Verdünnen mit Wasser noch etwas schwefelsaures Kali hinzufügte und den alsdann bleibenden Rückstand mit Soda, der zur Verbrennung der vorhandenen organischen Substanzen etwas Salpeter zugefügt war, zusammenschmolz. Die geschmolzene Masse liess beim Behandeln mit Wasser einen schwachen Rückstand, der, nach gehörigem Auswaschen, in verdünnter Salzsäure gelöst und mit Gypslösung versetzt wurde. Bei einigen Quellen entstand ein Niederschlag von schwefelsaurer Baryterde. Die ganze Masse wurde nun wieder zur Trockne verdampft und, nachdem die darin enthaltenen Erdsalze durch Schmelzen mit Soda, Auswaschen der löslichen Verbindungen, Auflösen in Salzsäure und Eindampfen in Chlormetalle verwandelt worden waren, wurde auf die Gegenwart der *Strontianerde* mit Hülfe der Alkoholflamme geprüft. Es konnte dieselbe jedoch in keiner Quelle aufgefunden werden.

Von der Gegenwart der *Borsäure* und *Salpetersäure* in allen untersuchten Quellen konnte man sich jedoch leicht überzeugen, wenn man nur mehrere Liter Wasser eindampfte und wenige Tropfen der Mutterlauge mit Curcumapapier auf die erstere, und mit einer Auflösung von Brucin in Schwefelsäure auf die andere der genannten Säuren prüfte.

Auch *Fluorverbindungen* konnten in den meisten untersuchten Quellwässern nachgewiesen werden, wenn man mehrere Liter derselben unter Zusatz der erforderlichen Menge Chlorcalciums eintrocknete, den Rückstand mit überschüssiger, verdünnter Essigsäure im Wasserbade abermals zu Trockne dampfte und so lange erhitzte, bis aller Geruch nach Essigsäure verschwunden war, sodann mit Wasser behandelte, das ungelöst Gebliebene, nach dem Trocknen, mit Schwefelsäure, unter Zusatz von wenigen

[redacted]

Stücken Marmor erhitzte, und die sich entwickelnden Gase in Ammoniakflüssigkeit leitete. Wurde letztere Flüssigkeit filtrirt, in sehr gelinder Wärme in einem Platintiegel zur Trockne verdampft, und der Rückstand, während ein mit Wachs überzogenes, an einer kleinen Stelle wieder entblösstes Glas den Tiegel bedeckte, mit Schwefelsäure etwas erwärmt, so konnte man bei einigen Quellen, nach Entfernung des Wachses, durch Anhauchen die Zeichnung der von Wachs vorerst entblösst gewesenen Stelle wieder hervorgerufen, in Folge davon man auf die Gegenwart geringer Mengen von Fluor schloss.

Die zuletzt genannten vier Substanzen waren jedoch in so geringer Menge vorhanden, dass eine quantitative Bestimmung derselben nicht ausgeführt werden konnte. Alle analysirten Quellwässer enthielten *organische Substanzen*, welche nicht näher untersucht wurden.

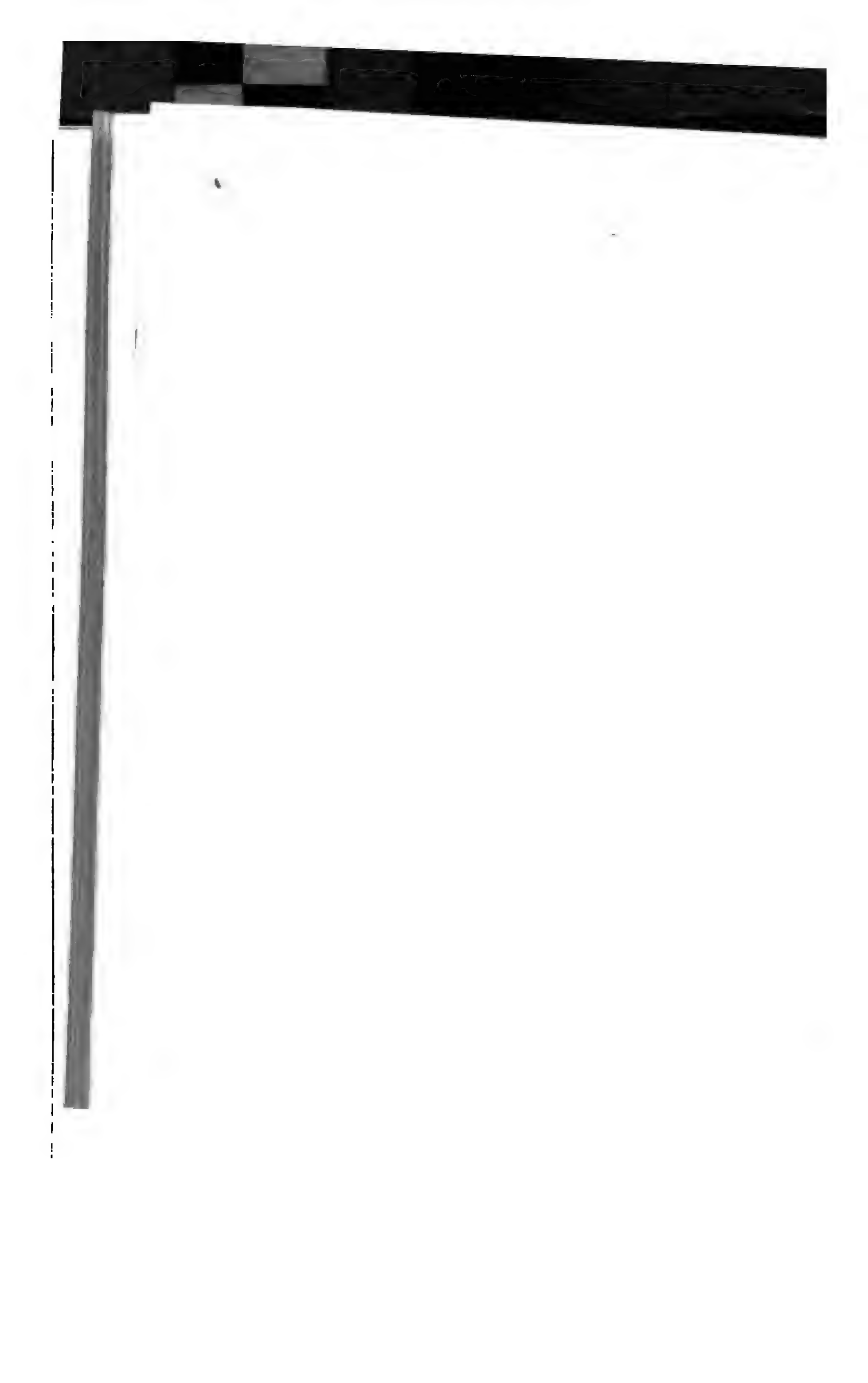
Es erscheint mir zweckmässig, die Angaben der einzelnen Zahlenresultate der verschiedenen Wägungen etc. (welche übrigens sämmtlich im Jahrbuche des Vereins für Naturkunde im Herzogthum Nassau, Heft XV, p. 139 u. f. und in einer daraus abgedruckten Specialbrochüre, deren Titel mit dem gegenwärtiger Abhandlung übereinstimmt — Verlag von J. Niedner, Wiesbaden — niedergelegt sind), zu übergehen, und unter der Bemerkung, dass alle einzelne Bestimmungen zwei Mal ausgeführt und aus den innerhalb der Grenzen unvermeidlicher Beobachtungsfehler gut übereinstimmenden Resultaten die Mittelzahlen angenommen wurden, die Resultate der Analysen in nebenstehender Tabelle mitzutheilen.

Uebergehen dürfen wir jedoch nicht, dass in einzelnen Fällen von der oben geschilderten Methode der Analyse nicht unwesentlich abgewichen werden musste.

So besonders bei der Analyse des Wassers, der Sprudelquelle, welches während der Bohrarbeiten, als dieselben bis 107 Fuss Tiefe vorgerückt waren, mit dem Soolschöpfer gefördert wurde, namentlich bezüglich der Bestimmung der Gesammtmenge der Kohlensäure, welche sich nur mit annähernder Genauigkeit ausführen liess.

überoden und der Stahlquelle zu Neuenhain.

		Nr. III.		Neuenhainer Quelle.
		1859.	von Liebig. 1839.	1860.
Tempe	,7°	22,69°	22,5°	13°
Geförd				
in 1	mmt	1,14	— —	nicht bestimmt
Specifi		1,00446	1,00323	1,00049
Gewic				
theil				
Chlorn	4	0,34258	0,34028	0,018105
Chlork	7	0,01191	0,01690	0,002142
Chlorl		0,00022	— —	0,000015
Chlorc		— —	— —	— —
Chlorn		— —	— —	— —
Bromn		0,00007	— —	0,000004
Bromn		— —	— —	— —
Jodna		— —	— —	— —
Jodma		— —	— —	— —
Schwe	5	0,00408	— —	0,001186
Schwe		— —	0,00335	— —
Schwe		— —	— —	Spur
Kohle	5	0,01347	— —	0,004633
Kohle	2	0,06393	0,05832	0,026682
Kohle	4	0,03784	0,03431	0,006982
Kohle	7	0,00118	0,00398	0,004503
Kohle	0	0,00012	— —	0,000584
Kiesel	4	0,00261	0,00302	0,009414
Thone	3	0,00016	0,00003	Spur
Phosp		— —	— —	Spur
Arsen		— —	— —	Spur
Salpet		Spur	— —	Spur
Borsa		Spur	— —	— —
Fluor		— —	— —	— —
Orga	nge	geringe Menge	— —	geringe Menge
Sum				
th	2	0,47127	0,46019	0,074250
Diesel	9	0,47556	0,47020	0,072976
Chlor		— —	— —	— —
Kohle	2	0,00072	— —	0,000300
Freie	5	0,20098	0,20741	0,249535
Diesel				
100		101,55	104,77	126,08
Diesel				
bei		102,03	105,10	126,14
Schw		— —	— —	— —



n die Kohlensäure in der Teufe zu binden, hatte ie Bohrarbeiten beaufsichtigende Herr Accessist ɜr, da eine geeignetere Vorrichtung nicht zu be-ɜn war, Flaschen, in welchen eine genau abgemes-mischung von Chlorbaryumlösung und Salmiakgeist racht war, nach gehöriger Verschliessung vor Ort ;elassen. Der Stopfen wurde daselbst in geeigneter entfernt und die Flaschen, nachdem sie sich mit r gefüllt hatten, empor gezogen. Bei diesem Ver-musste nothwendig, da das Wasser unter dem ɜ einer Wassersäule von 107′ Höhe mit grosser Ve-z in die Flaschen hineingedrungen sein, und da-einen Theil der bereits gefällten kohlensauren Ba-e hinausgetrieben haben wird, ein Verlust an der ıtimmenden Kohlensäure eintreten.

ıch der Ankunft der Flaschen in Wiesbaden wurde and der Flüssigkeit im Halse mit einem Feilstrich 't und später, nachdem sie geleert und im Innern knet worden waren, der Inhalt der Flaschen bis zu Marke gemessen. Das Resultat dieser Messung er-ach Abzug des bekannten Volumens des eingefüllten ıges von Salmiakgeist und Chlorbaryum, die betref-Wassermenge. Da jedoch die gefüllten Flaschen hrem Emporziehen aus dem Bohrloch, um den Sto-ufsetzen zu können, etwas entleert werden mussten, :de hierbei abermals eine Quantität gefällter kohlen-Baryterde und auch eine nicht zu bestimmende : des angewandten Wassers entleert. Die Bestim-der Wassermenge konnte daher ebenso wenig, wie ɪnmlung aller gefällten kohlensauren Baryterde völlig ausgeführt werden.

ıchdem die Fassung der Quelle, in dem bis auf ɪss Tiefe fortgeführten Bohrloch vollendet war und rudel sich längere Zeit constant gezeigt hatte, so r ein völlig klares, aber beim Stehen an der Luft ich trübendes und einen starken gelben Absatz bil-: Wasser von rein salzigem Geschmack auswarf, am 2. Mai 1859 die zweite Analyse vorgenommen.



tägigem Stehen, nicht de
Schwefelarsenik oder von
halbes Liter mit Stärkelösu
lösung versetzt, so tritt die
erst nach Hinzufügung von
ein, allein eine gleiche W
Wasser enthaltene Menge d
aus, wie directe Versuche be
maassanalytische Bestimmu
unausführbar war. — Aus ein
silberchlorid fällt das Wasser
Schwefelquecksilber enthalte
2. Mai 1859 aus 2612,07 Gr
dargestellter Niederschlag wu
eingeleitetes Chlorgas oxydirt,
die entstandene Schwefelsäur
Es wurden 0,005 Grm. schw
welche 0,00073 Grm. oder
also 0,000011 p.C. Schwefelw

Am 23. September 1859
mit Chlorsilber vermischt, we
aufgelöst war, dass der Zu
nicht wieder niederschlug. D
dem vorhandenen Schwefelw

lösung vollständig auf, wodurch trotz der 300′ langen (aber gut verzinnten) kupfernen Steigröhre, die gänzliche Abwesenheit von Kupfer dargethan wurde.

Bezüglich des beträchtlichen Eisengehaltes der Sprudelquelle war die Frage, wie weit die im Bohrschacht während der Bohrarbeiten eingeführte und später darin belassene eiserne Röhre, von 194 Meter Länge, 300 Mm. lichtem Durchmesser und 3 Mm. Wandstärke an demselben Antheil hat. Dass Eisen von dieser Röhre aufgelöst wird und als kohlensaures Eisenoxydul in das Wasser übergeht, ist zweifellos. Es ist nur zu entscheiden, ob die Auflösung so rasch erfolgt, dass ein merklicher Theil der dermalen beobachteten Menge des genannten Salzes aus dieser Quelle stammt. Das eiserne Rohr wiegt 3940 Kilogrm. 0,00664 Grm. kohlensaures Eisenoxydul, welche in 101,33 C.C. Wasser vorhanden sind, enthalten 0,00320 Grm. Eisen. Zufolge einer Beobachtung vom 11. April 1860 (s. u.) kann man annehmen, dass im Jahre 1859 der Sprudel in jeder Minute 94500 C.C., in 24 Stunden demnach 136 C.-M. Wasser lieferte, welche 4300 Grm. Eisen enthalten. 3940 Kilogrm. würden demnach, wenn der Eisengehalt des Wassers ganz aus der eisernen Röhre herrührte, weil nicht angenommen werden kann, dass die Fähigkeit des Wassers, Eisen aufzulösen, bedeutend abnehmen könne, in etwas mehr als 2½ Jahren erschöpft sein.

Da nun das Wasser in der eisernen Röhre vom Juni 1857 an, wo man mit dem Einlassen derselben begann, eigentlich nur 6 Monate (im Winter $18\frac{59}{60}$) stagnirt hatte; da ferner auch während der Bohrarbeiten ein Theil des Eisens mit abgerieben und aus dem Bohrloch entfernt worden war, so hätte das eiserne Rohr bereits am 19. April 1860 fast völlig zerstört und der Eisengehalt der Quelle auf ein Minimum reducirt sein müssen. Um die Frage, ob letzteres in der That der Fall war, zu entscheiden, wurde daher Wasser des Sprudels am genannten Tage, als derselbe zwei Tage in sehr gleichmässigem Gange gewesen war, auf seinen Eisengehalt und zur Vergleichung auf sein specifisches Gewicht und den Chlorgehalt geprüft. Hierbei ergaben 955,65 Grm. Wasser 0,0325 Grm. Eisen-

oxyd, entsprechend 0,04712 Grm. oder 0,00493 p.C. kohlensaurem Eisenoxydul. — 506,975 Grm. des Wassers füllten bei 16,5° denselben Raum aus, welchen 500,625 Grm. destillirtes Wasser von 18° einnahmen, also 500,75 Grm. destillirtes Wasser bei 16,5° ausgefüllt haben würden. Hiernach berechnet sich das specifische Gewicht des Wassers zu 1,01243. — 50 C.C., also 50,60 Grm. des Wassers lieferten bei einem Versuche 1,8615 Grm., bei einem zweiten 1,86175 Grm., im Mittel 1,86167 Grm. Chlorsilber, welche 0,46023 Grm. oder 0,90954 p.C. Chlor (entsprechend 1,50 Chlornatrium) enthielten. Das specifische Gewicht des am 2. Mai 1859 geschöpften Wassers war, wie bereits erwähnt, 1,01334, der Chlorgehalt 0,92432 p.C. Das am 19. April 1860 geschöpfte war also etwas schwächer, es strömten aus den oberen Teufen mehr süsse Wasser zu als am 2. Mai 1859, womit wahrscheinlich auch das Ausbleiben des Sprudels am 20. April 1860 zusammenhing (s. unten). Wäre der Gehalt an kohlensaurem Eisenoxydul in demselben Verhältniss vermindert worden, wie das Koehsalz, so würde derselbe 0,00653 p.C. haben betragen müssen. Es lässt sich freilich nicht der Schluss machen, dass beide Bestandtheile, Kochsalz und Eisensalz, durch Wasserzuflüsse aus oberen Teufen in gleichem Grade abnehmen müssten, weil das zufliessende Wasser beide Bestandtheile in einem anderen Verhältniss als das Sprudelwasser enthalten wird; und da sämmtliche analysirte Quellen zu Soden ärmer an Eisen sind als der Sprudel, so kann schon durch einen grösseren Zufluss von wildem Wasser eine relative Verminderung des Eisengehaltes bewirkt werden. Der Betrag des in Rede stehenden Unterschiedes ist jedoch zu gross, als dass man annehmen möchte, er stamme ganz aus dieser Quelle, andererseits aber zu klein, um den Schluss zu rechtfertigen, der Eisengehalt der Quelle rühre ganz von dem eisernen Rohre her. Wahrscheinlich wird die Auflösung des eisernen Rohres, die hiernach überhaupt nur sehr langsam statt hat, wegen des stärkeren Druckes, in grösserer Tiefe rascher als in der oberen vor sich gehen, und es ist möglich, dass wenn einmal bis auf eine gewisse Höhe das Rohr ganz zerstört ist, aus

dem Reste desselben so wenig Eisen aufgenommen werden wird, dass der Eisengehalt der Quelle dadurch keine merkliche Erhöhung erfährt und also auch der des ausfliessenden Wassers constant bleibt. Wann dieser Punkt eingetreten sein wird, darüber müssen spätere Versuche entscheiden. — Wollte man beispielsweise annehmen, jener Punkt wäre am 19. April 1860 bereits nahezu erreicht gewesen, so würde im Durchschnitt das Wasser täglich im Mittel 830 Grm. Eisen von dem Rohre aufgelöst haben. Es würde dann etwa der zehnte Theil zerstört worden sein.

Die in der obigen Zusammenstellung aufgeführte Kohlensäure giebt die Menge an, welche das Wasser nach dem Herabfallen aus dem Sprudel enthält, deren Bestimmung für die medicinische Benutzung des Wassers von Interesse erschien.

Wie man sieht, fliesst die Sprudelquelle nach ihrer Fassung an festen Bestandtheilen ärmer aus, als sie sich während der Bohrarbeiten von 107 Fuss abwärts zeigte. Ich habe oben bereits erwähnt, dass die Vehemenz des Sprudels, wenn er nach längerer Ruhe durch die Pumpe gehoben wird, bald abnimmt.

Es beträgt der Salzgehalt der Quelle unmittelbar nach ihrem Emporsprudeln 1,74 bis 1,75 p.C. In dem Maasse, wie die Sprudelquelle abnimmt, verringert sich auch der Salzgehalt (nach der Messung mit salpetersaurem Silberoxyd und chromsaurem Kali) und, soweit aus den bis jetzt darüber vorliegenden Versuchen hervorzugehen scheint, darf die Verringerung nicht bis über 1,52 p.C. heruntergehen, wenn der Sprudel einen normalen Ausfluss behalten soll. So war es im Sommer 1859. Sinkt der Salzgehalt tiefer (z. B. 1,47 p.C.), wie das in Fällen, auf die ich weiter unten zurückkomme, stattfand, so tritt ein Versiegen des Sprudels ein. Er muss dann wieder angepumpt werden, worauf sich dieselben Variationen im Salzgehalt wiederholen.

Analyse der Gase der Sprudelquelle.

Die Messung der Menge der Gase, welche der Sprudel auswirft, geschah, indem man sie unter eine mit Wasser-

standsrohr, Scala, Lufthahn und Thermometer versehene Glocke von Blech und von bekanntem Inhalt (0,494 Meter Durchmesser und 0,92 Meter Höhe) leitete, welche fast ganz mit Wasser gefüllt war, und in einer bis zu gleicher Höhe mit Wasser gefüllten cylindrischen Wanne stand, und die Glocke mittelst eines an ihrem obersten Ende befestigten, über Rollen geleiteten Seiles und eines passenden Hebelrades von entsprechendem Durchmesser in demselben Maasse hob, in welchem das Gas sich entwickelte, so dass das Wasser, welches die Glocke abschloss, in ihr und in der Wanne stets im Niveau stand. Das Gasleitungsrohr war von Kupfer, hatte 0,09 Meter Durchmesser, ragte im Innern der Wanne bis beinahe unter den höchsten Punkt der Glocke, natürlich über das Sperrwasser hinaus, ging durch den Boden der Wanne, war unter demselben horizontal nach der Seite, und in der Entfernung von 2 bis 3 Fuss wieder unter einem Winkel von 45° nach Oben gebogen. Das Ende dieser Biegung wurde mit dem Sammelapparat verbunden. In dem horizontalen Theil war ein kurzes, senkrecht abwärts gehendes, kupfernes Seitenrohr angebracht, durch welches die Gase in den zwischen den Beobachtungen liegenden Zeiten frei entwichen, und ausserdem ein Manometer mit Wasser. Zum Aufsammeln diente eine mit Wasserstandsrohr versehene, überall geschlossene Blechhaube, von 2,64 Meter Höhe und 0,746 Meter Durchmesser, welche auf dem Steigrohr des Sprudels befestigt wurde. Im Boden derselben waren mehrere Röhren für den Wasserabfluss angebracht, welche durch Hähne eine Regulirung des Wasserabflusses und gleichzeitig eine Aufsammlung und Messung der ausgeworfenen Wassermenge ermöglichten. An der Seite dieser Haube war ein horizontal abgehendes, ebenfalls 0,09 Meter weites, kupfernes Rohr für den Abzug der Gase angebracht, welches in einiger Entfernung von der Haube auch in einem Winkel von 45°, aber nach unten, umgebogen war, und dessen Ende mit dem freien Ende des oben erwähnten unter die Glocke führenden Rohres durch einen Kautschukschlauch verbunden wurde, so dass der Raum unter der Sammelhaube, in den beiden Röhren und unter der

Glocke ein Continuum bildete, welche, wenn das kurze Seitenrohr des Hauptleitungsrohres in Wasser tauchte, von der äusseren Luft völlig abgeschlossen war*). Bevor der Sprudel angelassen wurde, überzeugte man sich in folgender Weise davon, dass der Apparat in allen seinen Theilen luftdicht schloss. Das kurze Rohr wurde durch Wasser abgeschlossen, die Glocke so hoch gehoben, dass das Wasser im äusseren Schenkel des Manometers einige Centimeter sank und längere Zeit in dieser Höhe gehalten, wobei das Manometer seinen Stand unverändert beibehielt.

Nachdem der Sprudel angelassen war, wurden die Beobachtungen in der Weise vollzogen, dass am Anfang einer Minute ein Gehülfe auf ein gegebenes Zeichen das kurze Rohr durch Wasser abschloss und der Beobachter in demselben Augenblick die Kurbel drehte und die Glocke in demselben Grade hob, wie das Gas aus dem Sprudel zuströmte. Dass letzteres gelang, konnte man an dem Stande des Manometers beobachten, in welchem, ganz kleine Schwankungen abgerechnet, während der Beobachtung das Wasser in beiden Schenkeln gleich hoch stehen musste. Bei einiger weniger Uebung erreicht man eine grosse Sicherheit, in dieser Art und Weise die Hebung der Glocke dem zuströmenden Gase entsprechend zu reguliren. War die Glocke bis in die Nähe des untersten Theilstriches ihrer Scala emporgestiegen, wozu in der Regel zwischen 30 und 60 Secunden Zeit erforderlich war, so wurde auf ein gegebenes Zeichen das kurze Rohr geöffnet und in demselben Augenblick die verflossene Zeit und der Stand der Glocke beobachtet.

Dass dieser Apparat einen für seinen Zweck hinlänglichen Grad von Genauigkeit zuliess, mögen die nachstehenden Resultate von 9 Beobachtungen darthun, welche am 11. April in der Zeit von 10 bis 12 Uhr angestellt

---

*) Die genauere Beschreibung des Apparates nebst Abbildung ist im XVI. Heft des Jahrbuches für Naturkunde im Herzogthum Nassau enthalten.

führte Versuche ergaben, dass wie dei
Wassers so auch die Menge und Temp
und die Menge der Gase abnimmt. Unm
der Sprudel gehoben war, lieferte er 8 b
(reducirt auf 0° und 760 Mm.) und 6,3 Cu
31 bis 32° mit 1,68 bis 1,73 p.C. Kochsa
hatte sich nach Verlauf von zwei Stu
Verhältniss der Art geändert, dass in der M
Gas und 3,33 Cub.-F. Wasser von 29,7
Kochsalz erhalten wurden, und blieb d
des Tages constant. Während der darauf
blieb der Sprudel aus. An den folgende
Abnahme rascher ein, und folgte auf
häufig gänzliches Versiegen.

Aehnlich verhielt sich die Spannu
Steigrohr. Gemessen wurde dieselbe, i
Steigröhre des freien Sprudels eine Glasr
welcher oben ein Kautschukschlauch b
andererseits wieder mit einem unter Wa
silber getauchten Glasrohr in Verbindung
nung ergab sich einmal unmittelbar nach
6 Zoll 2 Linien Quecksilber, und als der S
unmittelbar vor dem Versiegen zu 4 Zol

Steigröhre ruht und angepumpt wird, so muss, wenn nach Entfernung der oberen, gasarmen Wasserschichten das Wasser aus der salzreichen, unter dem bedeutenden Druck stark mit Kohlensäure übersättigten Quelle aufsteigt, bereits in beträchtlicher Tiefe eine lebhafte Gasentbindung stattfinden, welche nach Abstellung der Pumpe einen Schaum von Kohlensäure und Wassertropfen aus dem Steigrohre herausschleudert. Das Wasser in diesem Rohre bildet aber vermittelst der Quelle, in welche dasselbe mit seinem tiefsten Ende hineinragt, eine communicirende Röhre, deren anderer Schnabel das im Bohrtäucher und in allen Kanälen und Spalten des Erdreichs bis zur Oberfläche stagnirende Wasser darstellt. Da jedoch nach eingetretener Gasentbindung an einer Stelle im Steigrohre der Druck von oben geringer ist als im Kanalsystem ausserhalb in gleicher Höhe, so muss eine Aufwärtsbewegung im Rohr stattfinden und fortdauern, weil die Kohlensäure des Wassers beim Aufsteigen mit der Verminderung des auf ihr lastenden Wasserdrucks sich entbindet und so die Ursache der Bewegung stets erneuert wird. Der im Rohr von dem Gase ausgeübte Druck ist nicht stark genug, um diese Bewegung gänzlich zu stören, er verlangsamt sie nur ein wenig, indem er die Lebhaftigkeit der Gasentwickelung verringert und dadurch den Punkt im Rohr, bis zu welchem die Wassersäule reicht, und von welchem an die Gasschaumsäule beginnt, erhöht. (Bei Verengerung der Mündung des Steigrohrs über eine gewisse Grenze wächst der Druck des Gases jedoch so, dass er die Bewegung bald gänzlich verhindert. Als z. B. im Jahre 1859 ein Mundstück von weniger als 27 Millimeter Weite auf das Steigrohr gesetzt ward, spritzte der Schaum in einem dünnen, sehr hohen Strahle stossweise und mit Unterbrechungen nur kurze Zeit fort und versiegte.) Dagegen beträgt unmittelbar nach dem Anpumpen die emporgetriebene Wassermenge mehr als die Quelle selbst liefert, so dass Wasser aus den oberen Erdschichten in dieselbe herabsinkt und, so zu sagen, von dem Sprudel mit angesaugt wird. Dieses Wasser ist zwar auch, wie alles Wasser, was man antrifft, wenn man in Soden irgendwo in



Wasser im Steigrohre reich
wegung, und bewirkt Ver
Wassermenge. Dadurch wi
Wassers aus oberen Teufen
Ursache der Abnahme der I
Abnahme selbst verringer
Bewegung völlig verschwind
Kohlensäuregehalt des aus
Wassers ab. In dem sehr t
chem dieses Wasser wohl
nicht mit atmosphärischem
wegungsabnahme auf, als
volumetrischen Bestimmung
hatte. Der Sprudel zeigte
die Temperatur von 29,0° bi
stante Thätigkeit, ohne ein
mitgetheilten Beobachtungen
das Sprudelwasser eine läng
und die nämliche Temperat
schliessen, dass auch damal
3½ und die ausgeworfene G
nute betragen haben werde,
der in dem herabfallenden
Kohlensäure das im Rohre

nicht heruntersank, auch die Temperatur mit der früher beobachteten übereinstimmte, und jede Andeutung von einem bevorstehenden Versiegen des Sprudels ausblieb. Allein jene Grenze wurde damals nicht eingehalten, denn zweifelsohne war das aus den oberen Teufen in die Quelle hinabsinkende Wasser in hohem Grade mit atmosphärischem vermischt, so dass oft mehrere Stunden nach dem Anpumpen die Kohlensäurezufuhr in einem Grade abnahm, dass ein gänzliches Versiegen des Sprudels eintrat. Es gelang während der erwähnten Beobachtungsreihe leider nicht, aus der äusseren Erscheinung des Sprudels die Anzeichen von einem bevorstehenden Ausbleiben einmal zeitig genug zu entnehmen, um eine Messung der Gasmenge kurz vorher auszuführen, zufällig aber wurde einmal der Salzgehalt bestimmt, als bald darauf der Sprudel ausblieb und geringer als 1,52 gefunden. Im Laufe des ganzen Sommers 1860, welcher sich bekanntlich durch häufige atmosphärische Niederschläge auszeichnete, sind diese Verhältnisse dieselben geblieben, es trat oft ein Ausbleiben des Sprudels ein, und nach Mittheilungen von Herrn Dr. G Thilenius zu Soden, welcher eine fortlaufende Reihe von Beobachtungen anstellte, zeigte sich die Temperatur nur 28,8° bis 29°, während der Salzgehalt nur in einzelnen Fällen, in denen der Sprudel bei längerem hellen Wetter sich constant zeigte, 1,53 p.C., ja selbst 1,63 p.C., sonst aber im Zusammenhang mit der Neigung zum Ausbleiben stets 1,47 p.C. betrug.

Aber auch unter solchen ungünstigen Umständen wird man einen constanten Ausfluss des Sprudels erzielen können, wenn man die Menge der ausgeworfenen Massen und damit die des aus oberen Teufen in die Quelle zuströmenden Wassers mässigt. Eine einfache Bestimmung des Salzgehaltes oder der Spannung der Gase im Steigrohr mit Hülfe eines an demselben angebrachten Manometers wird jederzeit den Grad festzustellen gestatten, in welchem diese Mässigung erforderlich ist, und ein in dem Rohre angebrachter Hahn, welcher eine veränderliche Zustellung in etwas vollkommnerer Art gestattet als der jetzt vorhandene bietet das bequemste Mittel diese Mässigung jeder-

[redacted]

zeit dem Wärterpersonale möglich zu machen. Freilich wird dadurch die geförderte Wassermenge geringer ausfallen, was aber bei deren grossem Reichthum nicht als ein grosser Nachtheil angesehen werden kann.

Die vom Sprudel ausgeworfenen Gase bestehen aus *Kohlensäure, Schwefelwasserstoff, Grubengas* und *Stickstoff.*

Zur Bestimmung des *Schwefelwasserstoffs* in den Sprudelgasen wurde, als die Haube des oben erwähnten Apparates auf den Sprudel befestigt war, in das horizontale, mit einem unter einem Winkel von 45° nach unten gebogenen Schenkel versehene kupferne Gasführungsrohr der Sammelhaube, nach Entfernung der Wanne mit ihrem Gasleitungsrohr, ein weites Kautschukrohr mehrere Fuss tief hineingelegt. An dem im Kupferrohr befindlichen Ende dieses Schlauches war ein weites Glasrohr befestigt, welches, um das Einfliessen von Wasser zu verhindern, in eine enge Uförmig umgebogene Glasröhre auslief und im Innern einen lose eingefügten Baumwollenpfropfen hatte. Das andere Ende des Kautschukschlauches war an ein weites etwa 3 Fuss langes Glasrohr befestigt und dieses durch ein zweites Zwischenrohr, das, wie jenes, ebenfalls Baumwollenpfropfen enthielt, mit dem Absorptionsapparat verbunden. Letzterer bestand aus drei hintereinander aufgestellten Flaschen mit Silberlösung, welche das Gas passiren musste. Die letzte der Flaschen stand durch ein Baumwollenpfropfen und ein mit Bleilösung getränktes Papierchen enthaltendes Zwischenrohr mit dem Aspirator in Verbindung, welches die durch die Silberlösung gegangene Gasmenge zu messen erlaubte. Der Schwefelwasserstoff wurde stets schon in der ersten Absorptionsflasche vollständig verschluckt, seine Menge wurde aus dem Gewicht des erhaltenen Schwefelsilbers bestimmt und diese Bestimmung durch das Gewicht des beim Glühen an der Luft zurückbleibenden Silbers controlirt. Das Mittel aus 4 gut übereinstimmenden Versuchen, bei denen jedesmal 18 bis 19 Liter Gas durch die Silberlösung geleitet wurden, ergab einen Schwefelwasserstoffgehalt des Gases von 0,02 Volumprocenten.

Um das Gas des Sprudels zur Ausmittelung des *Kohlensäuregehaltes* aufzusammeln wurde in das Steigrohr ein 2 Fuss langes Glasrohr eingesenkt, an welchem ein etwa 8 Fuss langer Kautschukschlauch befestigt war. An dem anderen Ende des Kautschukschlauches war ein rechtwinklig umgebogenes Glasrohr angebracht, welches durch den Stopfen einer etwa ½ Liter fassenden Glasflasche ging, aber nicht tief in dieselbe hineinragte. Die Flasche hatte in der Nähe des Bodens einen seitlichen Tubulus, welcher verschlossen wurde, sie war mit Sprudelwasser angefüllt und stand durch ein anderes, durch ihren Stopfen hindurchgehendes kurzes, rechtwinklig umgebogenes Glasröhrchen mittelst eines Kautschukschlauches mit einer kurzen, etwas weiten Röhre in Verbindung, worin ein Baumwollenpfropfen angebracht war. Letzteres Rohr war mit den eigentlichen Sammelröhren durch einen Kautschukschlauch verbunden. Solcher Sammelröhren waren drei bis fünf hinter einander angebracht, sie waren etwa 3 bis 4″ lang und ½″ weit, an ihren Enden verengert und mittelst Kautschukschläuchen an einander gefügt. Vom letzten Sammelrohr führte eine kurze Ansatzröhre in Wasser, in welchem man den Gang der Gasentwickelung beobachten konnte. Beim Beginn der Versuche wurde ein Glasstabventil, welches sich zwischen der Flasche und dem Rohr mit Baumwollenpfropf befand, geschlossen, die Flasche in einen etwas Sprudelwasser enthaltenden Zuber so eingestellt, dass der Tubulus ganz von Wasser bedeckt war, und letzterer geöffnet, worauf das Wasser in der Flasche sank und der dadurch entstehende Raum mit Sprudelgas sich anfüllte. Es wurde nun das Glasstabventil geöffnet, worauf die Ausströmung des Gases durch die Sammelröhren sofort begann. Das aus dem Sprudel mit fortgerissene Wasser tropfte in die Flasche und trat bei stets geöffnetem Tubulus in den Zuber, aus welchem es von Zeit zu Zeit ausgeschöpft wurde. Der Baumwollenpfropf hielt das noch aus der Flasche mit fortgeführte Wasser so weit zurück, dass die Sammelröhren nur sehr schwach benetzt wurden. Der Apparat wurde in dieser Stellung etwa eine Stunde belassen, worauf man das Glasstabventil

[redacted]

schloss und die Sammelröhren an ihren Verengerungen zuschmolz.

Zur Ausführung der Analyse füllte man das Gas in eine Messröhre über Quecksilber und liess es so lange mit an Platindrähten angeschmolzenen Kalikugeln in Berührung, als noch eine Raumverminderung eintrat. Sämmtliche Gasmessungen und Absorptionen geschahen unter Berücksichtigung aller Vorsichtsmaassregeln, welche Bunsen in seinem Werke über gasometrische Methoden vorschreibt. Das Mittel aus zwei Bestimmungen ergab, dass die Sprudelgase 2,17 p.C. durch Kali nicht absorbirbares Gas enthielten.

Um das nicht absorbirbare Gas weiter zu analysiren, musste eine grössere Portion des ursprünglichen dem Einfluss von starker Kalilauge ausgesetzt werden, welche durch anhaltendes Kochen von aller aufgelösten Luft befreit worden war. Es gelang diess am leichtesten, wenn man das Gas unmittelbar aus dem Sprudel in einen etwa 2¼ Fuss langen, mit Lauge gefüllten und in solcher umgestürzten Cylinder aufsteigen liess und den Cylinder von Zeit zu Zeit in eine schüttelnde Bewegung versetzte. Man konnte so nach Verlauf von einigen Stunden leicht 100 C.C. von Kohlensäure freies Gas erhalten. Dasselbe wurde nun unter ausgekochtem Wasser in Sammelröhren übergefüllt und letztere an einer vorher verengerten Stelle vor der Aeolipile zugeschmolzen. Jede Sammelröhre fasste etwa 12 bis 15 C.C.

Die Analyse des so aufgesammelten Gases wurde in Wiesbaden, ebenfalls mit Beobachtung aller erforderlichen Vorsichtsmaassregeln nach den von Bunsen darüber veröffentlichten Methoden ausgeführt. Nachdem man 13 bis 14 C.C. desselben über Quecksilber hatte aufsteigen lassen, wurde erst durch eine feuchte Kalikugel ein etwa noch rückständiger geringer Gehalt an Kohlensäure entfernt, das Gas sodann durch trocknes Kali getrocknet und gemessen. Darauf wurde, um zu untersuchen, ob Sauerstoff vorhanden sei, eine mit pyrogallussaurem Kali befeuchtete Papiermachekugel eingeführt und das Gas vor der Messung

wieder durch Kali getrocknet. Es ergab sich hierbei völlige Abwesenheit von Sauerstoff.

Um auf die Anwesenheit eines verbrennlichen Gases zu prüfen, wurde das in ein Eudiometer übergefüllte, feucht gemessene Gas (25 bis 35 C.C.) zuerst mit Sauerstoff vermischt, worauf man nach Feststellung der dadurch erfolgten Volumvermehrung einen elektrischen Funken hindurchschlagen liess. Hierauf wurde das Gas abermals gemessen, aber eine Volumverminderung nicht wahrgenommen. Die etwa vorhandene Menge verbrennlichen Gases musste demnach äusserst gering und durch das unverbrennliche so sehr verdünnt sein, dass die Grenze, welcher die Möglichkeit der Verbrennung durch den elektrischen Funken unterliegt, überschritten war. Um aber auch die etwa vorhandene sehr geringe Menge verbrennlichen Gases auszumitteln, liess man eine Menge Knallgas hinzutreten, welche nicht mehr als 64 und nicht weniger als 26 Volumina auf 100 Volumina des unverbrennlichen Gases ausmachte, explodirte, maass die eingetretene Volumverminderung und bestimmte die gebildete Kohlensäure durch Absorption mit Kali, sowie die noch vorhandene Sauerstoffmenge durch pyrogallussaures Kali, wobei indessen vor der letzten Messung das Gas erst wieder durch eine Kalikugel ausgetrocknet wurde.

Es fand hierbei eine sichtliche Verbrennung statt, und zwar verbrannten im Mittel aus zwei Versuchen 2,14 p.C. des durch Kali nicht absorbirbaren Gases.

Da einerseits die bei der Explosion verbrannte Gasmenge mit der dabei gebildeten Kohlensäure, sowie das gebildete Wasser mit dem consumirten Sauerstoff übereinstimmten, und andererseits die letzteren Mengen das Doppelte der ersteren betrugen, so musste das brennbare Gas *Grubengas* sein.

Das durch Kali nicht absorbirbare Gas besteht also aus:

97,86 p.C. Stickstoff und
2,14 „ Grubengas.

Das Gas, welches der Sprudel auswirft, hat hiernach folgende Zusammensetzung:

97,810 p.C. Kohlensäure.
2,124 „ Stickstoff.
0,046 „ Grubengas.
0,020 „ Schwefelwasserstoff.

Ich bemerke nun noch weiter zu den Analysen der übrigen Quellen:

Nr. IV.

Der geringe Gehalt an im Wasser gelöstem kohlensauren Eisenoxydul muss auffallen, namentlich da nach den früheren Analysen von Liebig die Quellen VI, XIX und XVIII zwischen 0,0028 und 0,0039 p.C. dieses Salzes enthalten, in ihrem Ausflussbassin jedoch eine geringere Portion rothen Sinters absetzen. — Der Ausfluss der Quelle No. IV ist von ihrem Ursprung beiläufig 100 Schritte entfernt, und sammelt sich das Wasser, ehe es in die Röhrenleitung eintritt, in ein zwar übermauertes, jedoch natürlich nicht luftdicht verschlossenes Bassin. In letzterem setzt sich eine grosse Menge Sinter ab, welcher an Eisenoxydhydrat sehr reich ist, und in welchen daher der grösste Theil des im Wasser gelösten Eisens übergeht. In therapeutischer Hinsicht soll gerade der geringe in dem ausfliessenden Wasser der Quelle rückständige Eisengehalt für manche Fälle von besonderer Wichtigkeit sein. Der starke Eisengehalt des Sinters macht die Annahme wahrscheinlich, dass die ursprüngliche Quelle reicher an kohlensaurem Eisenoxydul sei, als irgend eine andere in Soden, und es dürfte daher, wenn einmal eine Aenderung der Fassung vorgenommen werden sollte, nicht unzweckmässig sein, die Einrichtung so zu treffen, dass wenigstens ein Theil des Wassers unmittelbar nach dem Ursprung, ehe sich Sinter abgesetzt hat, zum Ausfluss kommt.

Es schien von Interesse, den oben erwähnten Sinter auf seinen Arsenikgehalt zu untersuchen. Aus 44,3 Grm. desselben, die bei 100° getrocknet waren, erhielt man 0,6880 Grm. arseniksaures Bittererde-Ammoniumoxyd, worin 0,48244 d. h. 1,08903 p.C. Arseniksäure vorhanden sind.

Nr. X.

Man sieht aus obiger Zusammenstellung, dass die Quelle Nr. X den Vulgärnamen „Schlangenbader Quelle" nicht ganz mit Unrecht verdient. Die hinterste Quelle des unteren Kurhauses in Schlangenbad, welche Fresenius*) analysirte, enthält nämlich:

Chlornatrium	0,023775	p.C.
Chlorkalium	0,000584	„
Schwefelsaures Kali	0,001186	„
Kohlensaures Natron	0,001029	„
Phosphorsaures Natron	0,000062	„
Kohlensaure Kalkerde	0,003266	„
Kohlensaure Bittererde	0,000621	„
Kieselsäure	0,003262	„
Im Ganzen	0,033788	p.C.
Freie Kohlensäure	0,008698	„ d. h. 0,98 Volumproc.

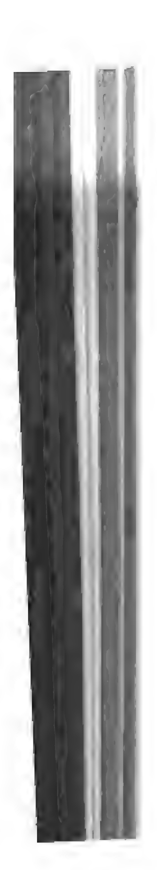
Kohlensaures Eisenoxydul fehlt, dagegen sind geringe Spuren von kohlensaurem Lithion, borsaurem Natron, Fluorcalcium und Thonerde verhanden.

Demnach ist die Sodener Quelle Nr. X namentlich in dem Gehalt an Alkalisalzen der Schlangenbader nicht unähnlich, während sie an kohlensauren Erden und freier Kohlensäure reicher ist. Die Temperatur der Schlangenbader Quelle ist aber höher als die der Sodener Nr. X. Bei den verschiedenen Quellen zu Schlangenbad betragen nämlich die Temperaturen 28,5 bis 30°.

Nr. III.

In v. Liebig's Analyse ist ein Gehalt an kohlensaurem Natron nicht angegeben. Ich habe die grösste Sorgfalt darauf verwendet, um über die Gegenwart oder Abwesenheit desselben die sichersten Beweise zu erhalten, und es hat sich dabei auf das Unzweifelhafteste herausgestellt, dass in der Mutterlauge von 20 Liter Wasser kohlensaures Natron mit der vollkommensten Sicherheit nachzuweisen ist. Die Specialitäten der Analyse Liebig's enthalten keine Angabe darüber, ob derselbe kohlensaures Natron in so grossen Mengen des Wassers aufgesucht hat, und wenn man kleinere Mengen der Prüfung unter-

*) v. Liebig's und Wöhler's Ann. LXXXIII, 252.



ich die Procente der ursprüngl
von Schwefelsäure, Chlor, kohlens
kalium hier zusammen:

	Cass
Schwefelsäure	0,(
Chlor	0,2
Kohlensaure Kalkerde	0,0
Chlorkalium	0,0

Von besonderem Interesse is
Quelle im Jahre 1859 an festen
cher war als 1839, was ohne
Trockenheit des erst genannten Ja
wird, da wohl nicht unterstellt
Quelle von Zufluss atmosphärisch
abhängig ist.

Aehnliche Erfahrungen habe
Quellen VI, A. und VI, B. zu Soc
hielt 1857 nach volumetrischer
Chlornatrium, diese 1,279 p.C. Ber
von Liebig 1839 ausgeführten An
gehalt auf Kochsalz, so ergiebt si
für VI, B. 1,024 p.C.

Nr. VIII.

Neuenhainer Qu

u stehen, denn ihre Gegend ist durch die der nicht alalischen von jener geschieden.

Die in Rede stehende Quelle ist, wie aus der Analyse ılgt, durch einen nicht unbeträchtlichen Gehalt an Kohınsäure, sowie einen sehr bedeutenden Eisengehalt bei iner verhältnissmässig geringen Menge anderer festen estandtheile ausgezeichnet, was für den medicinischen ·ebrauch derselben von Wichtigkeit sein wird.

Sie ähnelt in dieser Beziehung den Schwalbacher Quelın*), welche jedoch, mit Ausnahme des Weinbrunnens, bei inem noch etwas grösseren Eisengehalt, an anderen festen estandtheilen noch ärmer sind, im Kohlensäuregehalt von er Neuenhainer, aber nur wenig abweichen. Letztere eigt, speciell mit dem Weinbrunnen verglichen, im Ganen einen ziemlich viel geringeren Gehalt an festen Beandtheilen, namentlich weniger kohlensaures Natron und ohlensaure Erden, dagegen etwas mehr kohlensaures isenoxydul, viel mehr Chlorverbindungen und beinahe ine gleiche Menge freier Kohlensäure.

XLXI.
Ueber neue Platinoxydulverbindungen.

Von

J. Lang.

(Aus *om några nya Platinoxydulföreningar. Upsala 1861.*)

In der Absicht, die Verbindungen der salpetrigen äure mit Platinoxydul einem genaueren Studium zu unterehen, hat der Verf. zuerst die Doppelsalze des schwefligıuren Platinoxyduls, die bisher bekannt waren, revidirt, nd bei dieser Gelegenheit dem Bekannten einiges Neue inzugefügt.

---

*) Fresenius, dies. Journ. LXIV, 335.



kalien vermischt. Wenn die
natrium geschieht, so bildet
pelsalz, geschieht es aber m
dungen der beiden anderen A
kurzer Zeit die schwerlöslich
Platinchlorür aus und könn
quadratischen Prismen erhalt
benutzte der Verf. zur Darst
bindungen.

Schwefelsaures Kali-Platin
schriebene Verbindung von
tinoxydul mit schwefligsaure
erregt den Verdacht eines C
oxydsalz anwesend war, den
säure widerspricht sowohl de
sauren Salze im Allgemeine
Litton und Schnederm
sauren Platinoxydulnatrons
daher ein Kalidoppelsalz ve
zu anderem Resultat gelang

Versetzt man eine Lösu
mit saurem schwefligsauren
scheinend keine Veränderu

				Berechnet.
$\dot{K}$	36,32	36,40		36,21
$\dot{Pt}$	27,39	27,34	27,42	27,47
$\ddot{S}$	—	—	32,98	32,86
$\dot{H}$	3,40	3,42		3,46

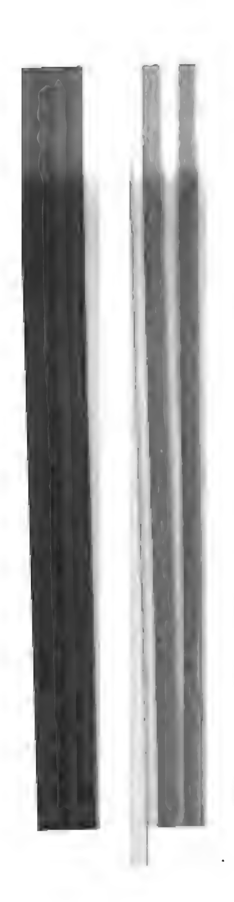
Seine neutral reagirende Lösung wird durch Salzsäure der Kälte nicht, in der Wärme unter Entwickelung von ıwefliger Säure zersetzt und färbt sich dann gelbroth. ; verhält sich gegen Reagentien wie folgt:

Von Kali und kohlensaurem Kali wird sie, sowohl kalt ɜ warm, nicht verändert, durch kohlensaures Natron iss gefällt (das Natrondoppelsalz), verdünntes kohlenɔres Ammoniak und Schwefelwasserstoff sind ohne Einrkung, Schwefelammon im Kochen und nachheriger Zu;z von Salzsäure bewirkt einen schwarzen Niederschlag. t salpetersaurem Quecksilberoxydul gelblichgrüne Fällıg, mit Zinnchlorür rothe Färbung; durch Ammoniak isse Fällung, die beim Umschütteln verschwindet.

Durch Behandlung von Platinchlorür-Kalium mit neu.lem schwefligsauren Ammoniak war es nicht erreichbar, ı.Doppelsalz mit nur 1 Atom $\dot{K}\ddot{S}$ zu erhalten, und eine rbindung wie Claus sie angiebt, konnte ebenfalls nicht wonnen werden.

Schwefligsaures Natron-Platinoxydul hatte alle die Eigenıaften, welche Litton und Schnedermann ihm zuıreiben; nur darin beobachtete der Verf. eine Abweiɔng, dass seine Zersetzung durch Salzsäure nicht so leicht a statten geht, wie man gewöhnlich angiebt, sondern ss mit ziemlich concentrirter Säure erhitzt werden muss. ɜ Zusammensetzung controlirte der Verf. durch eine Ana.e und fand sie übereinstimmend mit der früheren Anbe (27,43 p.C. Natron und 31,84 Platinoxydul): $2.(3\dot{Na}\ddot{S}$ $\dot{Pt}\ddot{S}) + 3\dot{H}$.

Natriumplatinchlorür wird zwar durch schweflige Säure lucirt, aber man kann aus der Lösung nicht das fraghe Doppelsalz gewinnen.



nöses, unter dem Mi
$3.\dot{N}H_4\ddot{S} + \dot{P}t\ddot{S}$, welches i
löst, durch kohlensaures
sonst dieselben Reactione

Schwefligsaures Silberox
wenn das Kalidoppelsalz
Es ist weiss, zusammenba
löslich in Ammoniak, un
100 Th.:

$\dot{A}g$	59,
$\dot{P}t$	18,
$\ddot{S}$	–

Salpetrigsaures Platinoxy
wirkung von salpetrigsaur
Platinchlorid eine Reductio
als Mittel zur Darstellung
die Zersetzung der Platinc
ren Salzen gewählt.

Das Gemisch von sal
Platinchlorür entfärbt sich
schneller, und setzt dann
ab, welches in der Mutterl

Die farblosen feinen Nadeln (sechsseitige Prismen) sind luftbeständig, lösen sich in 27 Th. Wasser von +15°, leichter in warmem, reagiren neutral und scheiden sich aus einer in der Wärme gesättigten Lösung unverändert wieder aus.

Löst man aber das Salz in so viel Wasser, dass es sich beim Erkalten nicht sogleich wieder ausscheidet, und verdunstet bei gewöhnlicher Temperatur, so erhält man statt der Prismen farblose rhombische Tafeln, welche die Zusammensetzung $\dot{K}\dddot{N} + \dot{Pt}\dddot{N} + 2\dot{H}$ besitzen, leicht an der Luft verwittern und schon bei gewöhnlicher Temperatur ihren ganzen Wassergehalt verlieren.

Die Anwesenheit von Chlorkalium in den Lösungen des Salzes ist von Einfluss sowohl auf das Maass der Löslichkeit desselben, als auf dessen Abscheidung im wasserfreien Zustande, denn selbst aus freiwillig verdunstenden Lösungen scheidet sich dann nicht das wasserhaltige Salz aus.

Das Verhalten des Natrondoppelsalzes gegen Reagentien ist folgendes: Kali fällt eine weisse krystallinische Masse, die sich beim Erwärmen löst und beim Erkalten nicht wieder ausscheidet. Kohlensaure Alkalien bringen keine Veränderung hervor. Ammoniak veranlasst die Abscheidung feiner weisser Krystallnadeln, die sich beim Erwärmen lösen und beim Erkalten wieder ausscheiden. Mit Schwefelwasserstoff und Schwefelammon dunklere Färbung in der Hitze. Mit Zinnchlorür gelber Niederschlag und dunkelrothe Färbung der Lösung. Mit salpetersaurem Quecksilberoxydul schwerer weisser Niederschlag; mit Eisenvitriol anfangs nichts, dann nach 24 Stunden schwache gelbbraune Fällung. Mit Kobaltnitrat und Kupfervitriol unverändert; mit Harnstoff in der Wärme schwache Gasentbindung und Gelbfärbung, mit salpetersaurem Harnstoff ebenso, später aber Abscheidung eines gelben Niederschlags, welcher in der Hitze verpufft.

Bei Zusatz von Schwefel- oder Salzsäure färbt sich die Salzlösung dunkler grün und wird zuletzt undurch-

[redacted]

sichtig; erst beim Erhitzen entweichen rothe Dämpfe und die gelbe Lösung enthält Platinchlorid.

Salpetrigsaures Platinoxydul-Natron. Wenn Platinchlorür-Natrium mit salpetrigsaurem Natron versetzt wird, so tritt Entfärbung der Flüssigkeit aber keine Abscheidung des Doppelsalzes ein. Erst beim Verdunsten im Vacuo erhält man zuletzt ein schwach gelbes krystallinisches Salz von der Zusammensetzung $\dot{Na}\dddot{N} + \dot{Pt}\dddot{N}$, welches sich leicht in Wasser löst und neutral reagirt.

Das zu dieser Bereitung erforderliche Natrium-Platinchlorür ist umständlich darzustellen, da es so leicht löslich ist und schwer krystallisirt. Am besten verfährt man so: die salzsaure Lösung des Platinchlorürs wird mit kohlensaurem Natron nahezu neutralisirt, zur Trockne verdampft, der Rückstand kalt mit Alkohol ausgezogen und der Auszug in gelinder Wärme verdunstet. Das Salz scheidet sich, nicht ganz von NaCl frei, in prismatischen Krystallen aus.

Salpetrigsaures Platinoxydul-Ammoniak. Dieses Salz kann nur gewonnen werden durch Zersetzung des salpetrigsauren Silberoxyd-Platinoxyduls mit Chlorammonium. Aus der Lösung schiessen beim Verdunsten im Vacuo blassgelbe Prismen an, welche luftbeständig sind, bei 60—70° sich zu zersetzen beginnen und aus $\dot{N}H_4\dddot{N} + \dot{Pt}\dddot{N} + \dot{H}$ bestehen. Das Salz löst sich leicht in Wasser, die Lösung reagirt neutral und entwickelt im Kochen Stickgas.

Salpetrigsaures Platinoxydul-Silberoxyd. Wird das Kalidoppelsalz in warm gesättigter Lösung mit concentrirter Silbernitratlösung versetzt, so scheidet sich die verlangte Silberverbindung in Krystallen aus. Diese lösen sich schwer in kaltem, viel leichter in heissem Wasser, haben eine schwach gelbliche Färbung, werden vom Licht schnell geschwärzt und zersetzen sich beim Erhitzen ohne Detonation. Ihre Zusammensetzung ist $\dot{Ag}\dddot{N} + \dot{Pt}\dddot{N}$.

Salpetrigsaures Platinoxydul-Baryterde. Durch Zersetzung des vorigen Salzes mit Chlorbaryum und Verdunsten des Filtrats in gelinder Wärme erhält man farblose oktaëdri-

sche Krystalle, $\dot{Ba}\dddot{N}+\dot{Pt}\dddot{N}+3\dot{H}$, die sich in kaltem Wasser träge, in warmem leichter lösen.

Salpetrigsaures Platinoxydul-Quecksilberoxydul. Eine mit etwas Salpetersäure versetzte verdünnte Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul veranlasst in einer Lösung des salpetrigsauren Platinoxydul-Kalis einen gelbweissen Niederschlag, welcher sich durch Wasser rein waschen lässt und über Schwefelsäure getrocknet aus $\dot{Hg}_2\dddot{N}+\dot{Pt}\dddot{N}+\dot{H}$ besteht. Bei 60° verliert das Salz sein Wasser und später beginnt es sich zu zersetzen.

Saures salpetrigsaures Platinoxydul. Wird das oben beschriebene Barytsalz mit einer genau äquivalenten Menge Schwefelsäure versetzt und das Filtrat im Vacuo eingedampft, so hinterlässt die anfangs grünliche Flüssigkeit zuletzt eine rothe Salzmasse, die unter dem Mikroskop undeutliche prismatische Krystalle darstellt. In Wasser löst sie sich mit schwach gelber Farbe, in Alkohol farblos, mit saurer Reaction. Die wässrige Lösung wird durch Chlorkalium nicht gefällt, verhält sich aber gegen die charakterischen Reagentien wie eine Lösung von salpetrigsaurem Platinoxydul-Kali.

Die Analysen ergaben in der rothen Salzmasse 56,76 p.C. Platinoxydul, und diese Menge entspricht einer Zusammensetzung von $\dot{Pt}\dddot{N}+\dot{H}\dddot{N}$, welche der Verf. für die wirkliche anzusehen geneigt ist, obwohl bisher noch kein saures salpetrigsaures Salz bekannt ist.

Salpetrigsaures Palladiumoxydul-Kali. Diese zuerst von Fischer beobachtete Verbindung erhält man auf dieselbe Weise und unter denselben Erscheinungen wie die entsprechende Platinoxydulverbindung. Auch die Eigenschaften derselben sind denen der letzteren sehr ähnlich; nur lösen sich die gelben Prismen etwas leichter. Auch hier trifft man auf ein wasserhaltiges Salz in Tafeln, $\dot{Pd}\dddot{N}+\dot{K}\dddot{N}+2\dot{H}$, welche sehr leicht verwittern und auf dieselbe Weise sich bilden, wie das correspondirende Platinoxydulsalz.

Unter den Reactionen der Lösung ist hervorzuheben: durch Kali in der Kälte und Wärme keine Fällung, in der



ohne Einwirkung, erst nach lange
Fällung.

Ausser diesem wasserfreien
salz gelang es dem Verf. nicht, r
dung, die **Fischer** andeutet, zu

Salpetrigsaures Palladiumoxydu
vorige Verbindung mit Silbernitr
sich ein gelbes krystallinisches
leicht in heissem Wasser löst un
kelgelben Prismen anschiesst, Ȧg

Die sämmtlichen bisher ange
mehreren Reactionen, wie z. B. di
stärkere Mineralsäuren und die s
Kobalt- und Kupferoxydsalze ein
zen der beiden Säuren abweichend
Litton und **Schnedermann** vom
nahmen, es sei in ihm die schwefl
Art gebunden, da Salzsäure nur
zerstört und der Rest mit ṖtS̈ v
man **Döbereiner's** aus dem vio
schwefliger Säure dargestellte Ver
ermittelten Schwefel- und Plating

lässt, aber schon Analogien besitzt in den bekannten unterschwefligsauren Goldsalzen, in den gepaarten Cyanüren und in den Platinchlorürverbindungen.

Zum Schluss giebt der Verf. noch ein Beispiel mehr zu dem abweichenden Verhalten des Platinoxyduls, welches aber nach den zahlreicheren Analogien für diesen Fall nichts Auffallendes mehr hat und nur bemerkenswerth ist, insofern die salpetrige Säure darin eine Rolle spielt.

Salpetrigsaures Platinoxydul-Ammoniak. Wie oben angegeben ist, scheiden sich bei Zusatz von Ammoniak zu dem salpetrigsauren Platinoxydul-Kali zuerst nach längerer oder kürzerer Zeit Krystallgruppen aus, die schnell an Menge zunehmen. Wenn man diese von der Mutterlauge trennt, abpresst und in kochendem Wasser löst, so erhält man sie beim Erkalten gereinigt und unzersetzt wieder.

Die Krystalle erleiden weder unter der Luftpumpe noch bei 100° eine Gewichtsveränderung, sind schwach gelblich gefärbt und bestehen aus $\dot{\mathrm{Pt}}\dddot{\mathrm{N}}+\mathrm{NH_3}$.

Sie reagiren vollkommen neutral und werden bei gewöhnlicher Temperatur durch Säuren nur äusserst langsam zersetzt; selbst concentrirte Schwefelsäure zeigt anfänglich kaum einen Angriff, erst nach einiger Zeit tritt grüne Färbung und dann braune ein.

Löst man die Verbindung in kochender verdünnter Schwefelsäure, so scheidet sie sich beim Erkalten anscheinend unverändert wieder aus. Aber verdünnte Salzsäure zersetzt sie, wiewohl langsam, schon in der Kälte.

Trocken erhitzt zersetzen sich die Krystalle vor der Rothgluth unter Feuererscheinung und grosser Volumvermehrung.

Verdünnte Kalilauge scheint in der Kälte ganz ohne Wirkung, in der Wärme entwickelt sich langsam Ammoniak.

Schwefelwasserstoff und Schwefelammon sind wirkungslos, warm wie kalt.

Sucht man nach Analogien in dem Verhalten anderer Platinoxydulsalze, um die abweichenden ebenfalls aufgezählten Eigenschaften zu erklären, so findet man nur eine

[redacted]

solche in Magnus' grünem Chlorür. Denn, was viel näher zu liegen scheint, die obige Verbindung als das salpetrigsaure Salz der einen von Reiset's Basen, $(PtNH_3)O\dddot{N}$, anzusehen, lässt sich doch nicht wohl mit dem Charakter der salpetrigen Säure vereinigen, man müsste denn annehmen, dass hier die salpetrige Säure auf eine andere Weise gebunden sei, als in einem ihrer anderen Salze.

Zum Schluss theilt der Verf. noch eine Anzahl Versuche mit, welche den Zweck hatten, die Entstehung der grünen Färbung bei Zersetzung der salpetrigsauren Platinverbindung mittelst stärkerer Säuren zu erklären. Es wurde Stickoxyd mit Kaliumplatinchlorür und mit dem salpetrigsauren Platinoxydul-Kali in Wechselwirkung gesetzt und dabei ein negatives Resultat erhalten, aber bei Zutritt von Luft entstand nachher die grüne Färbung. Durch alle Experimente konnte jedoch der Verf. zu keinem weiteren Schluss gelangen, als dass die grüne Verbindung eine höhere Oxydationsstufe als Stickoxyd enthalten müsse.

L.
Ueber den Pyrosmalith.

Von

J. Lang.

(Auszug aus *Kemisk-analyt. Undersökning af Pyrosmalith. Upsala.*)

Die einzige Analyse, welche über dieses sehr seltene Mineral bekannt ist, die Hisinger's aus dem Jahr 1815, war nicht geeignet, ein klares Bild von seiner Zusammensetzung zu geben, daher die verschiedenen Formeln, welche Berzelius, Nordenskjöld und Rammelsberg dafür entwickelt haben. Der Grund davon lag einerseits in den damals üblichen unzureichenden Bestimmungsmethoden

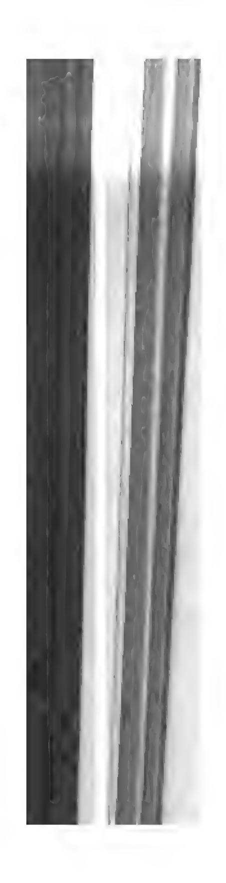
gewisser Bestandtheile, andererseits im Mangel an Material, welcher nicht mehrere Analysen gestattete. Desshalb benutzte der Verf. die freigebige Aufopferung des Prof. Svanberg, mit welcher dieser einige Stufen des Minerals zur Verfügung stellte, und hat nach allen Richtungen hin die genaueste Analyse ausgeführt.

Das Vorkommen des Pyrosmalith beschränkt sich, so viel man weiss, auf die Gruben bei Philipstedt in Wermland, Nordmarken, und wenn Breithaupt als anderen Fundort Nya-Kopparberg anführt, so muss dieses auf einem Missverständniss einer Angabe Hausmann's (Reise durch Scandin. V, 13) beruhen, denn nirgends sonst sagt ein Mineralog etwas über ein zweifaches Auftreten jenes Minerals.

Die vorliegenden Stufen hatten dasselbe Ansehen, wie Hisinger es beschrieben. Die sechsseitigen bis 1 Zoll langen Prismen lagen auf Kalkspath, der in ein grünes Muttergestein eingewachsen war, hie und da fand sich ein Korn Magneteisenstein und ein Schwefelkieskrystall. Dieselben waren äusserlich matt, schmutzig grün bis leberbraun, darunter aber besassen sie ihren eigenthümlichen Glanz und Farbe. Im Innern enthielten sie oft Krystalle von Kalkspath, Magneteisen und Schwefelkies eingesprengt, und darum bedurfte es ganz besonderer Sorgfalt und Zerstückelung, um reines Material für die Analysen zu bereiten.

Das specifische Gewicht fand sich bei $+14-15^{0}$ C. zu 3,174—3,168, die Härte = 4,5 nach Mohs.

Das fein geriebene und geschlämmte graugrüne Mineralpulver, welches von Wasser nicht im Geringsten angegriffen wird, wurde über Schwefelsäure getrocknet und theils durch Salpetersäure, theils durch Salzsäure zersetzt, der Wassergehalt aber in einer besonderen Probe bestimmt. Die Zersetzung mittelst Salpetersäure geschah in einer Retorte, an deren Hals Liebig'sche Absorptionsapparate, mit Ammoniakflüssigkeit gefüllt, befestigt waren, um das entweichende Chlor aufzufangen. Die Zersetzung mittelst Salzsäure hatte den Zweck, die Oxydationsstufe des Eisens zu ermitteln und wurde desshalb in einer



erde aus der kalischen Lös
säure durch kohlensaures
wurde nochmals gelöst und
niak niedergeschlagen. In b
Eisenoxyd, fand sich in Sa
dieses wurde als Kieselsäure

Aus dem ammoniakalisc
und dem Eisenoxyd wurde
ammon gefällt und wie gew
aus dem Filtrat aber nach Ze
mittelst Salzsäure der Kalk
geschlagen.

Das Filtrat vom bernste
noch Mangan, welches wie
die vom Schwefelammon ab
eine Spur Kalk zu erkennen.

Die beiden Mengen des M
noch Kieselsäure, welche eben

Talkerde konnte nicht auf

Da das Mineral beim Er
wichtsverlust erleidet, so wur
einer Verbrennungsröhre ausg
man das Mineralpulver mit e
von scharf getrocknetem Blei-

Die Resultate aller dieser Bestimmungen sind folgende, in 100 Th.:

$\dddot{Si}$	35,59	35,19	35,51	—				
$\dot{Fe}$	30,97	31,29	30,43	30,21				
$\dot{Mn}$	21,25	20,77						
$\dddot{\bar{Al}}$	0,24	—						
$\dot{Ca}$	0,67	0,81						
Cl	3,72	3,86	—	—	—	—	11,01	11,41
$\dot{H}$	—	—	—	—	7,65	7,84		

Da nach der Titrirung der Eisenoxydgehalt nur 0,79 p.C. ausmacht und der Chlorgehalt mehr Eisen erfordert als in diesen 0,79 enthalten ist, so sollte man glauben, dass der Pyrosmalith sowohl $\dot{Fe}$ als $\dddot{\bar{Fe}}$ enthält; aber der geringe Antheil des letzteren lässt wohl richtiger auf entweder eine kleine Verwitterung des Minerals oder auf einen kleinen Fehler in der Eisentitrirung schliessen. Ist ersteres der Fall, so kann auch der Wassergehalt etwas grösser ausgefallen sein, als dem unveränderten Mineral zukommt.

Man darf desshalb wohl annehmen, dass Chlor als Eisenchlorür und der Rest Eisen als Oxydulsilicat vorhanden seien, und dann lässt sich die Formel:

$$FeCl + 2(\dot{R}_6\ddot{Si} + 4\dot{H}) = FeCl + 2(\dot{R}_2\ddot{Si} + 4\dot{R}\ddot{Si} + 4\dot{H}),$$

oder wenn Kieselsäure $= \dddot{Si}$ angenommen wird:

$$3FeCl + 4.(\dot{R}_3\ddot{Si} + 2\dot{R}_3\dddot{Si}_2 + 6\dot{H})$$

aufstellen.

Das Silicat $2.\dot{R}_6\dddot{Si}_5 + 8\dot{H}$, welches den Hauptbestandtheil des Pyrosmaliths ausmacht, findet sich auch im Schillerspath von der Baste und im Thermophyllit.

Wie man sich die Vereinigung des Chlorürs mit dem Silicat vorzustellen habe, lässt der Verf. dahin gestellt, erinnert aber an die analoge Erscheinung bei den fluorhaltigen Glimmern. Jedenfalls ist an eine chemische Einmengung des Chlorürs nicht zu denken.

LI.

Ueber die Bildung krystallisirter Phosphate und Arseniate.

Von

H. Debray.

(Compt. rend. t. LII, p. 44.)

Bringt man die Auflösungen der Phosphorsäure oder Arsensäure mit metallischen Carbonaten zusammen, so werden diese in krystallisirte unlösliche Phosphate oder Arseniate umgewandelt, deren Zusammensetzung je nach der Temperatur beim Versuche verschieden ist.

Bei gewöhnlicher Temperatur erhält man im Allgemeinen Producte, deren Zusammensetzung durch die Formel $PO_5, 2RO, HO + Aq.$ ausgedrückt werden kann; so kann man z. B. den phosphorsauren Kalk, $PO_5, 2CaO, HO + 4HO$, erhalten, der sich als Product der Pflanzensecretion findet, und den als Haidingerit vorkommenden arsensauren Kalk, $AsO_5, 2CaO, HO + 3HO$.

Bei 100° erhält man die Verbindungen $PO_5, 2CaO, HO$; $AsO_5, 2CaO, HO$; $PO_5, 3MnO, 3HO$ etc.

Das Wasser übt auf die Phosphate eine zersetzende Wirkung aus; es bildet dieselben in basischere Phosphate um; so spaltet sich das bei 70° erhaltene Manganphosphat, $PO_5, 2MnO, 7HO$, beim Erhitzen mit Wasser auf 100° in ein Phosphat mit 3 Aeq. Mangan, und in ein lösliches Phosphat, $PO_5, MnO, 2HO$, wie folgende Gleichung zeigt:

$$2(PO_5, 2MnO, HO + 6HO) = PO_5, 3MnO + 3HO + PO_5, MnO, 2HO + Aq.$$

Manchmal zieht das Wasser nur die Säure des Salzes aus, wie z. B. bei den Kupferverbindungen: $PO_5, 3CuO, 3HO$ und $AsO_5, 3CuO, 4HO$, welche bei hinreichend erhöhter Temperatur Libethenit, $PO_5, 4CuO, HO$, und Olivenit, $AsO_5, 3CuO, HO$, geben, die aus der sauer gewordenen

Flüssigkeit auskrystallisiren. Es finden hierbei folgende Reactionen statt:

$$4(PO_5, 3CuO, 3HO) = PO_5, 3HO + 3(PO_5, 4CuO, HO) + Aq.$$
$$4(AsO_5, 3CuO, 4HO) = AsO_5, 3HO + 3(AsO_5, 4CuO, HO) + Aq.$$

Die Lösungen der Kupfersalze erleiden besonders leicht diese Umwandlungen.

Das Kalkphosphat, $PO_5, 2CaO, HO$, das entsprechende Arseniat und das Bleiphosphat, $PO_5, 2PbO, HO$, werden bei keiner Temperatur durch Wasser allein verändert; bei gleichzeitiger Anwesenheit von Chlorüren derselben Base verwandeln sie sich aber bei ungefähr 250° in Chlorophosphate. Man erhält auf solche Weise Apatit, eine entsprechende arsenhaltige Verbindung und ein neues Bleiphosphat, wie folgende Gleichungen zeigen:

$$3(PO_5, 2CaO, HO) + 4CaCl = 3(PO_5, 3CaO) + CaCl + 3HCl.$$
$$3(AsO_5, 2CaO, HO) + 4CaCl = 3(AsO_5, 3CaO) + CaCl + 3HCl.$$
$$3(PO_5, 2PbO, HO) + 4PbCl = 3(PO_5, 3PbO) + PbCl + 3HCl.$$

Dagegen ist es unmöglich, Chlorophosphate mit den Phosphaten von Magnesia, Mangan etc. zu erhalten, welche sich leicht in Phosphate mit 3 Aeq. Magnesia oder Mangan umwandeln, wenn man sie mit Wasser erhitzt.

Den Chalcolit kann man darstellen durch Mischen der Lösungen von phosphorsaurem Kupfer mit salpetersaurem Uran. Diese Verbindung kann als ein dreibasisches Phosphat betrachtet werden, von der Formel:

$$PO_5, 2(Ur_2O_2)O, CuO + 8HO.$$

Die in dieser Abhandlung beschriebenen Verbindungen sind folgende:

Verb. von der Formel: $\genfrac{}{}{0pt}{}{PO_5}{AsO_5} 2RO, HO + Aq.$

$PO_5, 2MgO, HO + 9HO.$

$\left\{\begin{array}{l} PO_5, 2MgO, HO + 6HO. \\ PO_5, 2MnO, HO + 6HO. \\ PO_5, 2FeO, HO + 6HO. \end{array}\right.$

$\left\{\begin{array}{l} PO_5, 2CaO, HO + 4HO \text{ (Prod. d. Pflanzensecretion).} \\ PO_5, 2(Ur_2O_2)O, HO + 4HO. \\ PO_5, (Ur_2O_2)O, CaO, HO + 3HO. \end{array}\right.$



PO₅, 2CaO, HO.
PO₅, 2PbO, HO.

Verb. von der Fo

$PO_5, 2(Ur_2O_2)O, CuO$
$PO_5, 3MgO + 5HO.$
$AsO_5, 3CuO + 4HO.$
$PO_5, 3MnO + 3HO.$
$PO_5, 3CaO + 3HO.$
$PO_5, 3CuO, + 3HO.$
$PO_5, 3MnO + HO.$
$PO_5, 3ZnO + HO.$
$PO_5, 3FeO + HO.$

Verb. von der Form

$3(PO_5, 3CaO) + CaCl$
$3(AsO_5, 3CaO) + CaC$
$3(AsO_5, 3PbO) + PbC$

Verb. von der Form

$PO_5, 3CuO + CuO, H$
$AsO_5, 3CuO + CuO, H$

LII.
Einwirkung des Chlors auf Cyanäthyl.

In der Voraussetzung, dass das Cyanäthyl durch Behandlung mit Chlor eine den Wasserstoff substituirende Veränderung erfahren werde, wie andere organische Substanzen, und dass sich aus dem Product vielleicht Chlorpropion werde darstellen lassen, hat O. Hesse (Ann. der Chem. u. Pharm. CXVI, 195) Cyanäthyl im zerstreuten Licht mit Chlor behandelt, so lange noch Einwirkung stattfand, zuletzt gelinde erwärmend.

Das zu dem Versuch erforderliche Cyanäthyl gewann er durch Destillation von Cyankalium mit ätherschwefelsaurem Kali, Rectification des Destillats, Behandlung des bis 110° Uebergegangenen mit Salpetersäure, nochmalige Destillation und schliesslich Entwässern des letzten Destillates mit Chlorcalcium. Bei erneuter Rectification des entwässerten Products sammelte man das Destillat von 97° Kochpunkt. Es war wasserhell und von angenehm ätherischem Geruch.

Durch die Behandlung mit Chlor wurde unter reicher Salzsäureentbindung ein dickflüssiges, heftig zu Thränen reizendes Liquidum erhalten, aus welchem sich Salmiak ausgeschieden, und in einer Kältemischung erhielt man eine Partie Krystalle, von denen durch Abpressen die Flüssigkeit getrennt wurde. Diese lieferte eine nach wiederholten Destillationen bei 104—107° siedende Flüssigkeit und im Rückstand braune Krystalle.

Die zuerst in der Kältemischung erhaltenen Krystalle, mehrmals gepresst, wurden aus absolutem Weingeist umkrystallisirt und vorsichtig sublimirt. Dabei bildeten sich zuerst lange Nadeln und hierauf schuppige büschelförmig vereinte Krystalle, im Rückstand blieb nur wenig bräunliche Substanz. Das Sublimat gab bei der Analyse die Zusammensetzung $C_{18}H_{16}Cl_5N_3O_6$.



Die wässrige Lösung reagi
und giebt mit Salpetersäur
längerem Stehen keinen]
lauge entwickelt Ammonia
und Salzsäure lösen sie unv
salzsaure Lösung derselben
salmiak, und das Filtrat r
setzt auch ölige, krystallin
stickstofffreien Verbindung

Die Flüssigkeit von 104-
ein wenig Cyanäthyl beige
roch unangenehm, verbrann
höchst stechenden Dämpfen
Temperatur flüchtig und zer
unter Salzsäurebildung. Unl
sie sich mit dessen Dämpfe
leicht löslich. Spec. Gew. =
und Baryt wird sie in Amm
Säure zerlegt. Ihre Zusam
des Bichlorcyanäthyls, C_6H_3C

C	30,4	—	31,7	
H	2,9	—	2,9	
Cl	—	—	—	
N	—	11,1	—	

zolllange Prismen. Schmelzpunkt 74,5°, Erstarrungspunkt 51—70°. Nicht unzersetzt sublimirbar, unlöslich in Wasser, in 0,77 Th. Aether und 7,17 Th. absoluten Alkohol bei 26° löslich.

LIII.

Identität des Chlorbenzols mit Bichlortoluol.

Die Beobachtung, dass das sogen Chloräthyliden dasselbe sei wie Monochloräthylchlorür (s. dies. Journ. LXXIX, 59), erweckte in F. Beilstein die Vorstellung, dass die Einwirkung des Phosphorchlorids auf Aldehyde überhaupt nach jenem Schema vor sich gehen möge, wonach aus dem Aldehyd das Chlorür eines gechlorten Alkoholradicals entsteht. Um diess zu prüfen, hat er Versuche in dieser Richtung mit dem Chlorbenzol angestellt, welches nach jener Voraussetzung das Chlorür des Chlorbenzyls, $\left.\begin{matrix}C_{14}H_6\\Cl\end{matrix}\right\}Cl$, sein musste, und nicht wie Wicke annimmt, das Bichlorid eines zweiatomigen Radicals, $C_{14}H_6$. Dass aber das Chlorür des Chlorbenzyls identisch sei mit dem sogen. Bichlortoluol, war nach der schon bekannten Identität des Chlortoluols mit dem Benzylchlorür sicher anzunehmen (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXVI, 336). Es galt also, das Bichlortoluol solchen Versuchen zu unterwerfen, aus denen hervorging, dass es mit dem aus dem Bittermandelöl abgeleiteten Chlorbenzol identisch sei.

Das erforderliche Bichlortoluol, welches bisher noch nicht rein bekannt war, stellte der Verf. aus Toluol dar, welches aus dem Benzin des Steinkohlenöls durch fractionirte Destillation bei 105—115° gewonnen war. Man entwickelte auf 1 Aeq. Toluol 4 Aeq. Chlor, leitete dieses bei zerstreutem Tageslicht ein, destillirte und behandelte das unter 185° Uebergegangene von Neuem mit Chlor. Die Destillate zwischen 185 und 220° lieferten fractionirt bei 200—210° den grössten Antheil, welcher drei Mal rectifi-

cirt wurde, indem man nur das zwischen 200 und 210° Uebergehende auffing. Dieser Antheil ist das Bichlortoluol, eine farblose stark lichtbrechende Flüssigkeit, die man durch Schütteln mit Bleioxyd von beigemengter Salzsäure befreien, aber nicht unzersetzt destilliren kann; daher der Siedepunkt nicht genau anzugeben ist. Es wurde einmal 201,1° (corrigirt) und das andere Mal 202,6° beobachtet, und noch abweichender sind Wicke's und Cahours' Angaben (206) von denen Engelhardt's (198). Die Zusammensetzung des Products stimmte desshalb mit der Berechnung nicht ganz völlig überein:

						Berechnet.
C_{14}	51,5	51,8	52,2			52,1
H_6	4,4	4,5	4,3			3,8
Cl_2	—	—	—	43,2	44,1	44,1

Die Eigenschaften dieses Bichlortoluols stimmen ganz mit denen des Chlorbenzols überein. Fast geruchlos in der Kälte, reizt sein Dampf heftig zu Thränen. Unlöslich in Wasser zersetzt es sich bei längerer Berührung damit und bildet Bittermandelöl. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Spec. Gew. = 1,256 bei 13°.

Durch Silber- und Quecksilberoxyd wird das Bichlortoluol in Bittermandelöl umgewandelt, wenn man die Reaction unter Steinöl vor sich gehen lässt und vorsichtig erhitzt. Dieselbe Vorsicht ist anzuwenden bei der Einwirkung des oxalsauren Silberoxyds, wobei Bittermandelöl, Kohlensäure und Kohlenoxyd entstehen. Auch weingeistige Silbernitratlösung bildet daraus Bittermandelöl.

Das benzoësaure Salz, welches nur schwer rein und nicht ganz frei von Bichlortoluol zu erhalten ist, hatte die von Engelhardt dafür angegebenen Eigenschaften: ölig, leicht in Aether, weniger in Alkohol löslich, durch Schwefelsäurehydrat gelöst aber zersetzt. Das essigsaure Salz entsteht auf ähnliche Art und ist ebenso schwer rein zu erhalten; es bildet ein dunkelgelbes Oel mit den Eigenschaften, welche Wicke ihm beilegt.

Auch Aethernatron zerlegt das Bichlortoluol in der Wasserbadhitze, indem sich eine durch Wasser abscheidbare ätherische Flüssigkeit bildet, die durch Schwefelsäure

in Alkohol und Bittermandelöl zersetzt wird, wie Wicke angiebt. Aber des Letzteren Angaben über die Einwirkung alkoholischer Kalilösung fand der Verf. nicht bestätigt. Alkoholische Ammoniaklösung auf ähnliche Art angewendet bewirkte Salmiakausscheidung und Bildung von Bittermandelöl.

Kaliumsulfhydrat zersetzt, wie Engelhardt und Cahours auch vom Chlorbenzol angeben, das Bichlortoluol heftig und es bildet sich ein gelbes allmählich krystallisirendes Oel von unangenehmem Geruch. Die aus Weingeist umkrystallisirte Verbindung bildet Oktaëder, schmilzt bei 77—78° und enthält 53,4 p.C. Kohlenstoff und 4,5 p.C. Wasserstoff, ist also kein Sulfobenzol, wie Cahours und Engelhardt diess beobachteten. Die Krystalle enthalten vielmehr ausser Schwefel auch noch Chlor, und der darin gefundene Kohlen- und Wasserstoffgehalt stimmen sehr gut mit der Formel $C_{14}H_7ClS$ zusammen. Um diese augenscheinliche Abweichung des Bichlortoluols vom Chlorbenzol zu constatiren, wurde Chlorbenzol mit Kaliumsulfhydrat zersetzt, und dabei erhielt man dieselben Resultate wie beim Bichlortoluol. Die abweichenden Beobachtungen Engelhardt's und Cahours' mögen daher ihren Grund in anderen Darstellungsverfahren oder sonst wo haben. Der Verf. goss stets die Lösung des Schwefelalkalis auf das Chlorid.

Ebenfalls eine Abweichung fand sich bei der Einwirkung des Natriums auf das Bichlortoluol; dieses wirkt nämlich verharzend, was nach Wicke beim Chlorbenzol der Fall nicht sein soll. Indessen bei Wiederholung des letzten Versuchs fand der Verf., dass auch das Chlorbenzol durch Natrium verharzt wird.

Ganz gleiches Verhalten wie Chlorbenzol zeigte das Bichlortoluol gegen Schwefelcyankalium und gegen concentrirte Schwefelsäure.

Auf die Identität des Monochlorbenzylchlorürs mit dem aus Bittermandelöl dargestellten Chlorbenzol gründet der Verf. die allgemeine Anschauung, dass die aus Aldehyden abgeleiteten mehrfach gechlorten Verbindungen, welche ihren Sauerstoff verloren haben, von Alkoholradi-

calen, speciell vom Hydrür des Alkoholradicals deriviren, wie das Aldehyd selbst, und nicht Chloride zweiatomiger Radicale seien:

$\left.\begin{matrix} C_4H_5 \\ H \end{matrix}\right\}$ Aethylwasserstoff.	$\left.\begin{matrix} C_{14}H_7 \\ H \end{matrix}\right\}$ Benzylwasserstoff (Toluol).
$\left.\begin{matrix} C_4H_3O_2 \\ H \end{matrix}\right\}$ Aldehyd.	$\left.\begin{matrix} C_{14}H_5O_2 \\ H \end{matrix}\right\}$ Bittermandelöl (Benzylaldehyd).
$\left.\begin{matrix} C_4(H_4Cl) \\ Cl \end{matrix}\right\}$ Chloräthyliden (Monochloräthylchlorid).	$\left.\begin{matrix} C_{14}(H_6Cl) \\ Cl \end{matrix}\right\}$ Chlorbenzol (Monochlorbenzylchlorür).

Die leichte völlige Abscheidbarkeit des Chlors aus dem Bichlortoluol ist für den Verf. nicht ein Beweis, dass ein zweiatomiger Kohlenwasserstoff mit den 2 At. Chlor gleichmässig verbunden sei, sondern dass die Moleküle in der Benzoëgruppe äusserst beweglich sind. Denn es gelingt, wiewohl schwieriger, auch aus dem Monochloräthylchlorür die völlige Abscheidung beider Chloratome. In besonderem Widerspruch mit der Annahme des zweisäurigen Radicals, $C_{14}H_6$, im Chlorbenzol steht die vom Verf. gefundene Verbindung $C_{14}H_7ClS$. Die Verschiedenheit der Verbindungen der Glykole von den damit isomeren aus den correspondirenden einatomigen Alkoholradicalen lässt sich, meint der Verf., am besten nach Würtz's Formulirung übersehen:

Aethylhydrür	$C_4H_5.\dot{H}$.	Aethylenhydrür	$C_4H_4.H_2$.
Aldehyd	$C_4H_4.O$.	Aethylenoxyd	$C_4H_4.O_2$.
Chloräthyliden	$C_4H_4\begin{matrix}Cl. \\ Cl\end{matrix}$	Aethylenchlorid	$C_4H_4.Cl_2$.

[Nur ist schwer einzusehen, wie im Aldehyd die Spaltung des sonst einheitlichen Sauerstoffatoms = 16 zu rechfertigen sei? D. Red.]

Aus seiner Anschauung erklärt der Verf. auch die Zersetzung des Chlorbenzols, vermöge deren nicht ein Glykol des Radicals, $C_{14}H_6$, wie man erwarten sollte, sondern nur wieder Bittermandelöl entspringt:

$$(C_{14}H_6Cl_2 + 2.\dot{A}g\bar{A} = (C_{14}H_6O_2 + 2.C_4H_3O_3) + 2AgCl;$$

$$(C_{14}H_6O_2 + 2.C_4H_3O_3) + 2\dot{K}\dot{H} = C_{14}H_6O_2 + 2(\dot{K}C_4H_3O_3) + 2\dot{H}$$

Insofern das Bittermandelöl nicht ein Aether, sondern ein Aldehyd, verbindbar mit Anhydriden, ist, zersetzen sich die letzteren Verbindungen durch Alkalien in ihre ursprünglichen Constituenten.

LIV.
Zersetzungsproducte der Schleimsäure.

Die von F. Schulze zuerst beobachtete Umwandlung des Furfurols in Brenzschleimsäure hat Dr. H. Schwanert (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXVI, 257) weiter verfolgt, um die Basicität dieser Säure und die Natur von Malaguti's *Pyromucamide biamidée* zu ermitteln.

Um Furfurol darzustellen, kocht man am zweckmässigsten gleiche Theile Kleie und Schwefelsäure mit dem dreifachen Gewicht von der angewandten Kleie an Wasser, destillirt bis viel schweflige Säure erscheint, sättigt mit Soda das Destillat und dann mit Kochsalz, worauf das Furfurol geschieden und wiederholt mit Wasser rectificirt wird. Die Ausbeute ist 3 p.C. der Kleie.

Kocht man wässrige Furfurollösung mit frisch gefälltem Silberoxyd, so scheidet sich Silber ab und das grünlich gelbe Filtrat giebt Krystallblättchen von brenzschleimsaurem Silberoxyd, $\dot{A}gC_{10}H_3O_5$, aus welchem sich durch Salzsäure Krystalle der Säure $C_{10}H_4O_6$ erhalten lassen. Diese stimmt in allen Eigenschaften mit der auf gewöhnlichem Wege dargestellten Pyroschleimsäure überein.

Die durch einfache Sauerstoffaufnahme vor sich gehende Umwandlung des Furfurols in Brenzschleimsäure berechtigte zu der Annahme, dass sich ersteres zu letzterer wie ein Aldehyd zu seiner Säure verhalte, womit sehr wohl auch die Bildungsweise des Furfuramids, Furfurins und Thiofurfurols übereinstimmt. Desshalb versuchte der Verf., eine sonst für die Aldehyde charakteristische Eigen-

schaft, die Verbindung mit zweifach-schwefligsauren Alkalien, nachzuweisen, was ihm in der That gelang.

Das *schwefligsaure Natron-Furfurol*, $C_{10}H_3NaS_2O_{10}$ *), scheidet sich aus einer mit überschüssigem Furfurol digerirten Lösung des zweifach-schwefligsauren Natrons bei Zusatz eines gleichen Volums Weingeist in blättrigen farblosen oder rosagefärbten Krystallblättern aus, die man mit Weingeist auswäscht und auf dieselbe Art nochmals aus wässriger Lösung ausscheidet. Sie sind fettglänzend, leicht in Wasser löslich und zersetzen sich leicht durch Säuren, indem schweflige Säure frei wird und die Lösung sich röthet.

Die Basicität der Brenzschleimsäure musste Aufschluss geben, in welcher Relation das Furfurol zu ihr steht, ob wie Aldehyd zur Essigsäure oder wie Glyoxylsäure zur Oxalsäure. Das erstere war nach den bisherigen Kenntnissen über die einbasige Natur der Pyroschleimsäure zu erwarten und hat sich auch durch des Verf. Versuche bestätigt. Inzwischen hatte Malaguti ein aus brenzschleimsaurem Ammoniak dargestelltes Product als ein Biamid bezeichnet und dieses bedurfte der Aufklärung.

Zur Bereitung der Salze stellte der Verf. Pyroschleimsäure aus der durch Oxydation von Milchzucker gewonnenen Schleimsäure dar. Es wurden je 80—100 Grm. der letzteren in kleinen Retorten destillirt, das Uebergegangene nochmals destillirt und hierbei die Vorlage gewechselt,

---

*) In dieser Formel muss ein Druckfehler sein, sonst ist nicht abzusehen, woher O_{10} kommen. Sind nur 3 At. H in der Verbindung, so können nur O_8 vorhanden sein, und dann stimmt die procentige Zusammensetzung mit der berechneten schlecht überein, wie sich aus der Zusammenstellung des Verf. für den H in der That ergiebt. Nimmt man aber H_5 an, dann ist genügende Uebereinstimmung vorhanden und die Formel wird dann nach alter Weise

$$C_{10}H_3O_3\dot{N}a\dddot{S}_2 + 2\dot{H} \text{ oder } C_{10}H_5NaS_2O_{10}.$$

	Berechnet.	Gefunden.	
C	30,0	28,63	29,87
H	2,5	2,55	2,72
Na	11,5	11,61	—
S	16,0	15,62	15,63
O	40,0	—	—

D. Red.

wenn der Hals der Retorte sich mit Krystallen belegt. Diese werden dann für sich noch einmal aus dem Oelbade rectificirt.

Die dargestellten Salze waren das Baryt- und Silbersalz und der Aether $C_{14}H_8O_6$. Keines derselben war abweichend von den früheren Annahmen zusammengesetzt, und auf keine Weise liess sich ein saures Salz darstellen. Auch die Analyse des sulfobrenzschleimsauren Baryts stimmte mit der Regel überein, die bei der Sättigungscapacität der gepaarten Säuren so häufig beobachtet worden ist, denn er bestand aus $C_{10}H_2Ba_2S_2O_{12}$, bei 150° getrocknet.

Darnach konnte Malaguti's Biamid nicht das der Brenzschleimsäure sein, und die Versuche lehrten auch, dass es das einer anderen stickstoffhaltigen Säure sei. Diese nennt der Verf. *Carbopyrrolsäure*, weil sie aus Kohlensäure und Pyrrol zusammengesetzt angesehen werden kann. Malaguti's Amid ist darnach Carbopyrrolamid. Um dieses zu gewinnen, wurde schleimsaures Ammoniak trocken destillirt und das wässrige Destillat im Wasserbade in einer Retorte eingedampft. Es bilden sich bei der Zerstörung des schleimsauren Ammoniaks Pyrrol, bekanntlich bis jetzt erst als Destillationsproduct thierischer Substanzen bekannt, viel kohlensaures Ammoniak und das in Rede stehende Amid. Der bei der zweiten Destillation in der Retorte erstarrende Rückstand ist *Carbolpyrrolamid*, mit ein wenig Pyrrol verunreinigt. Durch Thierkohle in alkoholischer Lösung gereinigt bildet es weisse glänzende Krystallblättchen, leicht in Weingeist und Aether, weniger in Wasser löslich, schmelzbar bei 176,5° (corrigirt), von süssem Geschmack und der Zusammensetzung $C_{10}H_6N_2O_2$.

			Berechnet.
C	55,13		54,54
H	5,65		5,45
N	—	25,25	25,45
O			14,56

Durch Erhitzen mit Barythydrat und Wasser geht dieses Amid unter Ammoniakentwickelung in das Baryt-

[redacted]

salz der Carbopyrrolsäure über, welche durch Säuren abgeschieden werden kann.

Aus concentrirter wässriger Lösung des Barytsalzes scheidet sich bei Zusatz von Salzsäure ein weisser flockiger Niederschlag ab, der sogleich von der sich röthenden Mutterlauge abfiltrirt werden muss. Aus wässrigem Weingeist umkrystallisirt erhält man schmutzig weisse Prismen der *Carbopyrrolsäure*, die an der Luft sich leicht verflüchtigen, sonst bei 190° schmelzen und sublimiren, bei höherer Temperatur in Pyrrol und Kohlensäure sich zerlegen. Dieselbe Zersetzung erleiden sie in ihren Lösungen bei Anwesenheit von Säuren, daher aus der Mutterlauge von obiger Bereitung nichts mehr davon zu gewinnen ist. Bei 100° getrocknet besteht sie aus $C_{10}H_5NO_4$ und diese Zusammensetzung wie die vorher angeführte Zersetzungsart machte es wahrscheinlich, dass sie eine der Anthranilsäure oder dem Leucin ähnliche Constitution habe. Inzwischen konnte durch Einwirkung von salpetriger Säure keine der Salicylsäure oder Leucinsäure analoge Säure aus der Carbopyrrolsäure erhalten werden wegen ihres leichten Zerfallens durch Säuren.

Das *Barytsalz* der Carbopyrrolsäure bildet grosse seideglänzende Blätter, $\dot{B}aC_{10}H_4NO_3$, löslich in Wasser und Weingeist. Gegen Säuren verhalten sie sich wie oben angegeben in der Kälte, wird aber erhitzt, so zersetzt sich auch das abgeschiedene Pyrrol weiter in eine hellbraune flockige Masse, *Pyrrolroth*, und Ammoniak.

Das *Bleisalz* bildet kleine perlmutterglänzende Schuppen, die sich allmählich rosa färben, wenig in Wasser, leichter in Weingeist sich lösen und aus $\dot{P}bC_{10}H_4NO_3$ bestehen.

Das *Pyrrol*, welches bei der Destillation des schleimsauren Ammoniaks reichlich sich bildet, lässt sich leicht von dem wässrigen Destillat abheben und reinigen. Mit Kalihydrat entwässert, dann destillirt und nochmals über Chlorcalcium rectificirt, hat es alle Eigenschaften, die Anderson an dem aus Knochenöl erhaltenen beschreibt: wasserhell, unter Luftabschluss nicht veränderlich, von an-

genehm ätherischen Geruch, stechendem Geschmack, färbt Fichtenspähne blutroth und siedet bei 133°. Zusammensetzung C_8H_5N.

Das *Pyrrolroth*, auf oben angeführte Art erhalten, bildet braune verfilzte Flocken, geruch- und geschmacklos, unlöslich in Wasser, Aether, Alkalien und Säuren ausser in rauchender Salpetersäure. In Weingeist ist es nur ein wenig löslich und an der Luft erhitzt flüchtig. Diese Eigenschaften sind dieselben wie sie Anderson schon angab. Aber die Analysen weichen sowohl unter sich, als von denen Anderson's ab.

Versucht man durch Erhitzen des brenzschleimsauren Ammoniaks das Carbopyrrolamid darzustellen, so gelingt diess eben so wenig als durch Erhitzen des aus dem brenzschleimsauren Aethyloxyd gewonnenen Amids. Das erstere zersetzt sich einfach in Brenzschleimsäure und Ammoniak, das zweite sublimirt stets unzersetzt. Dieses Amid bildet weisse warzenförmige Krystalle, $C_{10}H_5NO_4$, isomer mit der Carbopyrrolsäure.

Aus diesen Versuchen erschliesst sich, dass dieses Amid also auch die Brenzschleimsäure in keiner directen Beziehung zur Carbopyrrolsäure stehen, dass folglich das Carbopyrrolamid nicht Resultat einer Umbildung der Schleimsäure in Brenzschleimsäure während der Destillation des schleimsauren Ammoniaks ist.

Die Aehnlichkeit der Carbopyrrolsäure mit dem Leucin und der Anthranilsäure wird die Aufstellung der rationellen Formel für dieselbe abhängig machen von der Ansicht, welche man über die Constitution der beiden letzteren Verbindungen hat. Und davon ist natürlich auch die Formel des Carbopyrrolamids abhängig, letztere ist am einfachsten als das Amid einer einbasigen Säure zu nehmen, und daher stellt sich als natürlichste Constitution der Carbopyrrolsäure dar: $\left.\begin{matrix} C_{10}H_2(NH_2)O_2 \\ H \end{matrix}\right\} O_2$, und ihres Amids: $\left.\begin{matrix} C_{10}H_2(NH_2)O_2 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N$.

Ausgehend von der Ansicht, dass das Furfurol, das Aldehyd der Brenzschleimsäure sei, versuchte der Verf. seine Darstellung durch Destillation von brenzschleimsaurem und ameisensaurem Kalk zu bewerkstelligen. Aber vergeblich. Ebenso hat sich Hlasiwetz's Vermuthung, dasselbe unter den Destillationsproducten des Guajakharzes zu treffen, nicht bestätigt. Zwar ist die Formel des Furfurols homolog mit der des Guajakols, aber das Oel unter den Destillationsproducten des Guajakharzes, welches bei etwa 170° übergeht, hat nur äussere Aehnlichkeit mit Furfurol, es reducirt kein Silberoxyd. Inzwischen fehlt diese charakteristische Eigenschaft auch dem reinen Guajakol, und daher kann man auch keine Homologie zwischen ihm und dem Furfurol zulassen.

LV.

Ueber das Alkapton.

Mit diesem dem Ausdruck Merkoptan nachgebildeten Namen bezeichnet C. Boedecker (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXVII, 98) einen Stoff, der einmal in dem Harn eines an einer unbekannten Krankheit leidenden Mannes aufgefunden worden. Derselbe zeichnet sich durch begierige Absorption (καπτειν) des Sauerstoffs aus, wenn er in alkalischer Lösung ist, daher die Benennung. Wenn der fragliche Harn mit etwas Natron versetzt wurde, so färbte sich die blass röthliggelbe Flüssigkeit bald von oben herab braun, und dass diese Veränderung durch Sauerstoff herbeigeführt wurde, davon konnte man sich durch directe Versuche überzeugen. Ohne Zusatz von Alkali absorbirte der Harn keinen Sauerstoff, aber nach Zusatz etwas mehr als sein gleiches Volum.

Nach Sättigung des alkalisch gemachten Harns mit Sauerstoff besass derselbe die Eigenschaft, alkalische Kupferoxydlösung zu reduciren, wie er es auch vorher that.

Um den Körper, der diese auffallenden Eigenschaften zeigte, aus dem Harn abzuscheiden, wurde letzterer mit Bleizucker gefällt und das Filtrat mit Bleiessig niedergeschlagen. Das hierbei Ausgefällte enthielt den gesuchten Stoff, während das Filtrat davon noch die Fehling'sche Lösung reducirte.

Der mittelst Bleiessig erhaltene Niederschlag wurde nach dem Auswaschen mit Schwefelwasserstoff unter Wasser zerlegt und die Lösung abfiltrirt. Diese färbte sich mit Natron braun und reducirte auch die Fehling'sche Kupferlösung, obwohl sie Wismuthoxyd nicht reducirte, also keinen Zucker enthielt.

Man dampfte nun die wässrige Lösung im Wasserbade ein, entfernte dabei durch Zusatz von etwas Alkohol die aus Chlorblei herrührende Salzsäure und brachte den Syrup durch Mischen mit Schwerspathpulver zu völligen Trockne. Das feine Pulver wurde mit Aether ausgezogen und das gelbe Extract abdestillirt. Es hinterblieb eine harzähnliche braunrothe Masse, die nach einiger Zeit Hippursäurekrystalle absetzte. Durch kaltes Wasser zog man die braunrothe amorphe Masse aus, fällte diese Lösung nochmals mit Bleizucker und das Filtrat davon abermals mit Bleiessig, zersetzte den letzteren Niederschlag mit Schwefelwasserstoff und verdunstete die wässrige Lösung davon im Wasserbad. So wurde das Alkapton erhalten. Es stellte eine goldgelbe firnissartige Masse ohne Geruch und Geschmack dar, durchsichtig, glänzend, spröde, leicht Feuchtigkeit anziehend, aber nicht zerfliesslich. Beim Erhitzen auf Platinblech schmolz es und entwickelte einen widerlich urinösen Geruch, entzündete sich und hinterliess leicht unverbrennliche Kohle.

Mit Natronkalk erhitzt entweichen ekelhaft riechende Dämpfe von alkalischer Reaction.

In Wasser und Alkohol ist die Substanz sehr leicht, in Aether fast gar nicht löslich. Die gelbe wässrige Lösung reagirt sauer und zeigt folgendes Verhalten:

Verdünnte Säuren sind anscheinend ohne Wirkung; concentrirte Schwefelsäure schwärzt sich und entwickelt

[redacted]

schweflige Säure; concentrirte Salpetersäure bildet Pikrinsäure.

Alkalien verändern bei Luftabschluss nicht, aber bei Luftzutritt bräunen sie die Lösung. Kalk- und Barythydrat wirken ähnlich, aber langsamer. Allmählich setzt sich ein dunkelbraunes Sediment ab.

Bleizucker, Chlorbaryum, Chlorcalcium und Quecksilberchlorid sind wirkungslos.

Bleiessig fällt einen weissen an der Luft bräunlich violett werdenden Niederschlag.

Silbernitrat bringt in der Kälte keine Veränderung hervor; beim Kochen bräunt sich die Lösung und Silber scheidet sich ab. Setzt man zur kalten Lösung wenig Natron, so entsteht ein rostbrauner Niederschlag, der selbst im Dunkeln unter Abscheidung von Silber sich schwärzt. Wird eine mit Ammoniak nicht völlig neutralisirte Lösung mit Silbersalz vermischt, so bildet sich ein weisser Niederschlag, der bald durch Gelb und Braun ins Schwarze übergeht.

Salpetersaures Quecksilberoxyd veranlasst einen rostbraunen Niederschlag, der beim Erhitzen Quecksilber abscheidet.

Eisenchlorid verursacht bräunliche Färbung, Uebermangansäure und Chromsäure werden reducirt.

Gegen Kupferoxyd und Wismuthoxyd in alkalischen Flüssigkeiten verhält sich das Alkapton ähnlich wie Harnsäure, es reducirt das Kupferoxyd und nicht das Wismuthoxyd; bei Anwesenheit von nur wenig Kupferoxyd bleibt das Reductionsproduct mit gelber Farbe gelöst, im andern Fall scheidet sich Kupferoxydul aus. Ist gleichzeitig Zucker anwesend, so wird Wismuthoxyd reducirt, und diess lässt sich bei einiger Aufmerksamkeit von der braunen Substanz unterscheiden, welche durch Einwirkung des Sauerstoffs auf Alkapton entsteht.

Mit Hefe in Berührung verändert sich das Alkapton nicht.

Die Zusammensetzung des Stoffs konnte nur qualitativ ermittelt werden, er enthielt Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff.

LVI.

Notizen.

1) *Harnsaures Natron in durchsichtigen Kugeln.*

Wenn eine mit überschüssiger Harnsäure gekochte sehr verdünnte Natronlauge filtrirt und darauf mit kalt gesättigten Lösungen von Natronsalzen, wie Phosphat, Bicarbonat, Nitrat, Acetat, Sulfat oder Chlorid vermischt wird, so entsteht nach Dr. Baumgarten (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXVII, 106) ein weisser Niederschlag, der unter dem Mikroskop in Gestalt stark lichtbrechender Kugeln, ähnlich den Fetttröpfchen, erscheint.

Anfangs lassen sich diese Kugeln mit kaltem Wasser gut auswaschen; sind aber die letzten anhängenden Salztheile entfernt, dann beginnen sie in ein Aggregat von Nadeln sich umzuwandeln. In kochendem Wasser lösen sich die Kugeln ziemlich leicht, nicht so in kaltem.

Die Analysen, welche mit theilweis schon nadelförmig gewordenen Kugeln angestellt wurden, lieferten als Ergebniss, dass die Zusammensetzung für beide dieselbe sei, und zwar bei gewöhnlicher Temperatur $(\dot{Na}\dot{H})C_{10}H_2N_4O_4+3\dot{H}$, bei 130° $(\dot{Na}\dot{H})C_{10}H_2N_4O_4+2\dot{H}$.

Der Uebergang aus den amorphen kugeligen in den krystallisirten Zustand findet also ohne Aenderung der chemischen Zusammensetzung statt und stellt sich den Phänomenen an die Seite, wie wir sie am zähen Schwefel kennen.

---

2) *Leichtere Abscheidung des Inosits aus thierischen Geweben.*

Die bisher übliche Abscheidungsweise des Inosits mittelst Alkohol hat den Uebelstand, dass, wenn die Menge des Alkohols nicht richtig getroffen ist, der Inosit in Lösung bleibt. Diess verhütet Dr. L. Cooper Lane (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXVII, 118) auf folgende Weise:

Die durch Verdampfen concentrirte wässrige Flüssigkeit wird mit dem 3—4fachen Volum Alkohol kochend vermischt und so abgegossen oder filtrirt. Setzt das Filtrat nach 24 Stunden Inositkrystalle ab, so reinigt man diese durch Lösen in Wasser und Ausscheiden durch Alkohol. Setzt sich nichts ab, so versetzt man die alkoholische Lösung mit einer hinreichenden Menge Aether (bis zu entstehender Trübung) und erhält dann Inosit in perlglänzenden Blättchen.

Enthält die Lösung neben Inosit viele fremde thierische Stoffe, so ist es zweckmässig, diese zuvor durch Bleizucker, dann den Inosit durch Bleiessig niederzuschlagen und erst den aus dem Bleiessig abgeschiedenen Inosit der obigen Behandlung zu unterwerfen.

Ein Ochsenhirn, eine Milz, eine Pankreas, $\frac{1}{4}$ Ochsenlunge liefern reichliche Krystalle von Inosit.

---

3) *Eine neue Säure aus Toluol.*

In der Voraussetzung, dass man, wie durch Oxydation des Cymols Toluylsäure (s. dies. Journ. XLIV, 145) und des Cumols Benzoësäure (daselbst p. 148) sich bilden, aus dem homologen Toluol eine ähnliche homologe Säure würde erhalten können, hat R. Fittig Toluol der Einwirkung der Salpetersäure unterworfen (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXVII, 191). Aber das Resultat fiel gegen die Erwartung aus. Zwar bildet sich eine krystallisirbare Säure, die schon Deville beobachtete und für Benzoësäure hielt, dieselbe ist jedoch weder Benzoësäure noch eine ihr homologe mit geringerem Kohlenstoffgehalt, sondern eine, wie es scheint, der Salicylsäure isomere. Denn das Barytsalz lieferte 32,7 p.C. Ba und das Silbersalz 43,7 p.C. Ag, was mit der Berechnung nahe übereinstimmt, nur war der Kohlenstoffgehalt im letzteren zu hoch.

Die Säure krystallisirt nur in äusserst kleinen Nadeln, ist in kaltem Wasser fast gar nicht, in heissem etwas leichter löslich, schmelzbar und unzersetzt sublimirbar. Ihre Lösung reagirt nicht auf Eisenchlorid. Das Barytsalz

ist leicht in Wasser löslich und krystallisirt in Warzen. Das Silbersalz, in kaltem Wasser sehr schwer löslich, krystallisirt aus heissem in stark glänzenden Nadeln.

---

4) *Ueber die Titrirung des Zinns.*

Wegen der ausserordentlich schnellen Veränderlichkeit des gelösten Zinnchlorürs hat Stromeyer vorgeschlagen, die Titrirungen des Zinns mittelbar auszuführen (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXVII, 261).

Man erreicht diess folgendermaassen: In einem mit Gasleitungsrohr versehenen Kolben löst man das zu titrirende Zinn in kochender Salzsäure, lässt das Gasleitungsrohr in eine Eisenchloridlösung untertauchen und nach vollendeter Lösung des Metalls den Apparat erkalten. Es steigt dann die Eisenchloridlösung zurück und setzt sich mit dem Zinnchlorür um: SnCl und $FeCl_3 = SnCl_2$ und 2FeCl. Das entstandene Eisenchlorür titrirt man dann mit Chamäleon und berechnet für je 1 Atom verbrauchten Sauerstoff 1 At. Zinn. Um genau zu verfahren ist es nothwendig, ein der zu titrirenden Lösung gleich grosses Volum Wasser für sich mit derselben Menge Eisenchloridlösung zu versetzen und zu sehen, wie viel C.C. Chamäleon diese Lösung zu derselben Farbennüance bringt, welche die andere austitrirte besitzt. Die dazu erforderliche Anzahl C.C. werden von denen bei der Titernehmung verbrauchten abgezogen.

Man kann auch das zu bestimmende Zinn in einer concentrirten und mit etwas Salzsäure versetzten Eisenchloridlösung auflösen, $Sn + 2.FeCl_3 = SnCl_2 + 4FeCl$, dann entsprechen natürlich je 2 At. verbrauchten Sauerstoffs 1 At. Zinn. Diese Lösungsmethode kann jedoch selbstverständlich nur bei reinem Zinn in Anwendung kommen, welches nicht Metalle enthält, die Eisenchlorid ebenfalls reduciren.

Endlich hat der Verf. beobachtet, dass auch Zinnsulfid, SnS_2, durch Eisenchlorid in gelinder Wärme vollständig

[redacted]

zersetzt wird, indem sich Schwefel abscheidet: SnS_2 und $2.FeCl_3 = SnCl_2, 4FeCl$ und 2S.

---

5) *Oel von Pinus Pumilis Haenke.*

Das aus den jungen Zweigen und Nadeln der Zwergkiefer (Krummföhre) in den Umgebungen Reichenhalls mit Wasser abdestillirte ätherische Oel hat nach Untersuchungen von C. Mikolasch (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXVI, 323) trotz vieler Aehnlichkeit doch auch abweichende Eigenschaften von dem Terpertinöl und anderen aus Pinusarten gewonnenen Oelen.

Es hat einen eigenthümlichen sehr angenehmen Geruch, 0,893 spec. Gew. bei 17° C. und siedet bei 152° C. Von Jod und atmosphärischem Sauerstoff wird es bei weitem weniger angegriffen als das Terpentinöl.

Mit geschmolzenem Kali färbt es sich braun und verharzt sich. Mit Kalium entwickelt es Wasserstoff, und wenn durch erneute Behandlung des Destillats mit Kalium letzteres nicht mehr einwirkt, so ist aller sauerstoffhaltige Bestandtheil des Oels zerstört und man erhält einen dünnflüssigen farblosen Kohlenwasserstoff von 0,875 spec. Gew. bei 17° C., weniger angenehmen Geruch und der Zusammensetzung des Terpentinöls. Siedepunkt 161° C. Depolarisation in 25 Centim. Dickenschicht 18° L. (Das blos mit Wasser und Chlorcalcium behandelte rohe Oel depolarisirt um 16°.)

Mit Chlorwasserstoff bildet der Kohlenwasserstoff keine feste sondern flüssige Verbindung, $C_{20}H_{16}HCl$, von thymianähnlichem Geruch und 0,982 spec. Gew. bei 17° C., welche nichts von einer festen Verbindung gelöst enthält.

Darnach scheint das Oel von *Pinus Pumil.* nur einen Kohlenwasserstoff zu enthalten (wenn nicht die sauerstoffhaltigen Bestandtheile desselben Oxydationsproducte eines anderen Kohlenwasserstoffs sind. D. Red.)

LVII.
Ueber die Diansäure.

Von

Fr. v. Kobell.

Ich habe in meinem letzten Aufsatze über Hermann's Bemerkungen (s. dies. Journ. LXXXIII, 193) die Hoffnung ausgesprochen, durch einige Versuche aufklären zu können, in wie weit dessen Ansicht gegründet sei, dass die Säure des Niobit von Bodenmais wesentlich aus einem Gemenge von $\frac{1}{4}$ Tantalsäure und $\frac{3}{4}$ der blaulöslichen Säure bestehe, welche ich Diansäure genannt habe, und dass von ihrem Gehalt an Tantalsäure das verschiedene Verhalten gegenüber der Diansäure herrühre. Diese Versuche habe ich nun, so weit es meine Mittel erlaubten, ausgeführt und theile sie in Folgendem mit.

Da die Diansäure in den von mir angegebenen Maassen (s. dies. Journ. LXXIX, 291) mit Salzsäure von 1,15 spec. Gew. gekocht ein in Wasser sehr leicht und vollkommen lösliches Chlorid giebt, und bei Zusatz von Stanniol diese Lösung eine blaue, blaugrüne oder olivengrüne Farbe (je nach dem Verdünnen und dem Einflusse der Luft) annimmt, daher von der fast unlöslichen Tantalsäure leicht zu unterscheiden ist, so unternahm ich Versuche mit Gemengen der beiden Säuren, denn namentlich die zweite Eigenschaft der Diansäure konnte ohne Schwierigkeit zeigen, ob ein Gemenge von $\frac{1}{4}$ Tantalsäure und $\frac{3}{4}$ Diansäure dem Verhalten der Unterniobsäure von Bodenmais unter denselben Umständen entspreche. Ich bereitete zu diesem Zweck Kalilösungen dieser Säuren und bestimmte ihren Gehalt, indem ich aus ein paar Cubikzollen derselben die Säure ausfällte, filtrirte, glühte und wog. Die Tantalsäure wurde aus einem Tantalit von Kimitto gezogen, welchen ich auch bei meinen anderen Versuchen gebraucht hatte, die Diansäure theils aus dem Tyrit, theils aus dem Dianit von Tammela, die Unterniobsäure aus dem Niobit von

Bodenmais, der ebenfalls zu den früheren Versuchen gedient.

Ich mischte zunächst die Tantal- und die Dianlauge in dem Verhältniss, dass auf 1 Th. Tantalsäure 2 Th. Diansäure kamen, wie es die Ansicht Hermann's verlangt, und fällte dieses Gemisch unter fleissigem Umrühren mit Salzsäure, filtrirte und kochte den Niederschlag mit der hinreichenden Menge von Salzsäure und Stanniol. Der Gehalt an Diansäure betrug bei den Proben 0,15—0,2 Grm. oder auch etwas mehr, so dass 1Cub.-Z. Salzsäure von 1,15 spec. Gew. zur Behandlung des gesammten Präcipitats hinreichte. Das Kochen geschah wie früher in einer Porcellanschale auf einem dünnen Blech durch Gasflamme erhitzt und wurde 10 Minuten fortgesetzt. Die Flüssigkeit wurde dann unmittelbar mit ½ Cub.-Z. Wasser versetzt und sogleich in einem bedeckten Trichter filtrirt. Das Verhalten entsprach *nicht* der Voraussetzung Hermann's, denn bei zwei Proben filtrirte die Lösung olivengrün oder blaugrün. Es geschah dieses aber auch, als ich die Laugen so mischte und fällte, dass *gleiche* Theile Tantalsäure und Diansäure im Präcipitat sich befanden, wonach also die Bodenmaiser Säure über 50 p.C. Tantalsäure enthalten müsste. Ich habe mich durch Wägen der Rückstände, überzeugt, insoweit dieses auf solche Weise auszumitteln ist, dass die Diansäure dabei grösstentheils extrahirt worden war und selbst in einem Falle, wo der Rückstand der angewandten Tantalsäure um ¼ an Gewicht zugenommen hatte, wäre der Gehalt des unlöslichen Gemenges noch auf 75 p.C. Tantalsäure gekommen. Damit man sich bei diesen Versuchen nicht täusche, hat man zu beachten, nicht gar zu wenig Diansäure anzuwenden, denn eine Probe von 0,05 Grm. Tantalsäure und 0,05 Diansäure kann ein farbloses Filtrat geben, während eine von 0,15 Tantalsäure und 0,15 Diansäure die blaugrüne Farbe deutlich zeigt. Es kommt dieses daher, dass bei so kleinen Mengen das zum Filtriren nöthige Wasser die Farbe der Lösung leicht bleicht, und dass sich eine gefärbte Dianlösung, welche wegen der ungelösten Tantalsäure nur langsam filtriren kann, leicht dabei oxydirt und somit die

Farbe verliert. Versuche, welche in ähnlicher Weise mit Gemischen von Bodenmaiser Säure und Diansäure angestellt wurden, gaben dieselben Resultate.

Da nun weder Hermann annimmt, dass die Bodenmaiser Säure über 50 p.C. oder gar 75 p.C. Tantalsäure enthalte, und mit Rücksicht auf Rose's Arbeiten nicht einmal anzunehmen ist, dass sie deren an 30 p.C. enthalte, so erklärt sich das verschiedene Verhalten dieser Säure von der des Samarskit, Euxenit etc., kurz von der Diansäure wohl einfach dadurch, dass die Unterniobsäure selbst, aus welcher nach Rose die Bodenmaiser Säure besteht, die erwähnte Unlöslichkeit mit der Tantalsäure theile und sich dieser wie in so vielen anderen Eigenschaften auch darin gleich oder sehr ähnlich verhalte.

Dass Hermann in dieser Unterniobsäure von Bodenmais einen Gehalt an Diansäure gefunden habe, will ich nicht bezweifeln, es kann aber dieser Gehalt nicht bedeutend sein, wie ich daraus schliesse, dass aus der erwähnten Säure keine merkliche Spur von Diansäure durch Salzsäure extrahirt werden kann, während sich doch etwas Unterniobsäure auflöst. Ich stellte darüber einen Versuch mit 0,4 Grm. dieser Unterniobsäure an und kochte sie mit 1 Cub.-Z. Salzsäure von 1,15 spec. Gew. 10 Minuten lang, goss dann 14 Cub.-Z. Wasser zu, liess sedimentiren und filtrirte. Der Rückstand auf dem Filtrum wog, nachdem im Filtrat Ammoniak keine Trübung mehr zeigte, nach dem Glühen 0,35 = 87,5 p.C. Die Lösung wurde eingedampft und gefällt und das Präcipitat mit Salzsäure und Zinn wie gewöhnlich behandelt, es zeigte sich aber grossentheils ungelöst und filtrirte farblos. Dieser Versuch giebt zugleich ein Maass des Unterschiedes in der Löslichkeit für die Unterniobsäure gegenüber der Diansäure, wenn beide unter den erwähnten Umständen in gleicher Weise mit Salzsäure behandelt werden, denn *während die Diansäure eine vollkommene und unveränderlich klare Lösung giebt, hinterlässt die Unterniobsäure 87½ p.C., d. i. nahezu $\frac{9}{10}$ der angewandten Menge.* Damit ist der Unterschied der beiden Säuren, abgesehen von dem nicht minder wesentlichen bei Behandlung mit Zinn, wohl evident genug dargethan.



chende Menge von conce
wohl der mit Salzsäure
tene Niederschlag geben
eine vollkommen klare L

Wenn man die dur
der Diansäure (etwas co
säure versetzt, so giebt
Präcipitat, auf Zusatz vo
sich dieses wieder vollk
Flüssigkeit. Versetzt ma
blaue Diansäurelösung m
rauchender Salpetersäure,
und bildet sich ein dicke
satz von Wasser löst sich
farblosen klaren Flüssigke

Diese Erscheinung is
eine nicht zu verdünnte
concentrirter Salzsäure od
Säuren entziehen wie hier
Dianchlorid das zur Lösun
sung erfolgt wieder, wenn

Die Schlüsse, welche
ihren Versuchen mit dem
und Columbit von Limog

natürlich ihr Verhalten gleich befunden. Hätten sie das Verhalten der *normalen* Unterniobsäure Rose's, nämlich der des Niobit von Bodenmais, untersucht und verglichen, sie würden sich leicht von ihrem Irrthum überzeugt haben*).

Auch die Säure des Columbits von Middletown ist nach den Beobachtungen Hermann's Diansäure, und ebenso die des Columbit aus Grönland nach Damour und Deville, wie ich dieses in meiner ersten Abhandlung auch schon angedeutet habe. Diese Columbite sind daher Dianite.

Dass die Diansäure in manchen Eigenschaften mit der Tantal- und Unterniobsäure übereinkomme, ist gewiss, denn sie ist ja vom Samarskit, Dianit von Middletown etc. von Rose untersucht und gerade wegen der grossen Aehnlichkeit mit der Unterniobsäure von Bodenmais verwechselt und gleich gehalten worden, dass aber die Tantal- und Unterniobsäure unter einander noch mehr Aehnlichkeit haben, ist auch gewiss, und während über die Bestimmung einer reinen Diansäure kein Zweifel sein kann, fehlt es zur Zeit noch immer an einem scharf unterscheidenden Kennzeichen für Tantal- und Unterniobsäure, denn auch die Bestimmung des Chlorids kann, wie die Erfahrung lehrt, leicht Täuschungen veranlassen.

---

*) Die betreffende Abhandlung kenne ich bis jetzt nur aus Correspondenzen; das Heft des *Institut*, welches sie enthält, ist bis jetzt durch Zufall noch nicht hierher geliefert worden.



in der Leuchtenb
ein Bleierz aus den Vada
kischen, welches sich b
Linarit herausstellte. Das
mengehäufte kleine Kryst
konnte an einigen der S
dem Mikroskop beim Ker
dem Löthrohr verknistert
schmilzt es = 1, also oh
nach dem Schmelzen mit S
Flamme blau, giebt im K
sauer reagirt, und ist fü
reducirbar (mit Kupfer).

Die Analyse gab:

Schwefelsau
Kupferoxyd
Wasser und
von Chlo

Das Mineral hat offe
denn der Ueberschuss an
Wasser, welchen die Ana
Brooke und Thomson
vitriol her, welcher aus kle
gate nicht vollkommen ent

LIX.
Fortsetzung der Beiträge zur analytischen Chemie. Untersuchung des Alaunsteines, des Löwigites und der Thonerdehydrate.

Von

Alexander Mitscherlich.

1.
Methode der Trennung der Schwefelsäure, der Thonerde, der Kalkerde, der Magnesia, des Kalis und des Natrons.

Die ausführliche Beschreibung einer Analyse wird die Methode der Trennung dieser Substanzen am deutlichsten machen, und da ich gerade mit der Untersuchung des Alaunsteines beschäftigt war, so will ich die Zerlegung desselben in seine Bestandtheile weitläufig anführen.

In einer früheren Abhandlung*) habe ich das Verhalten des Alaunsteines zur Schwefelsäure und Salzsäure beschrieben, und habe erwähnt, dass der Alaunstein durch Salzsäure bei erhöhter Temperatur in einer zugeschmolzenen Glasröhre vollständig zerlegt wird. Ungefähr 1 Grm. Alaunstein wurde gut geschlämmt, das Wasser vom Schlämmen mit dem Pulver eingedampft und gewogen. Mit 10 C.C. Salzsäure, welche 25 p.C. Chlorwasserstoff enthielt, wurde der Alaunstein in ein Rohr von schwer schmelzbarem böhmischen Glase eingeschlossen und einer Temperatur von ungefähr 200° während zwei Stunden ausgesetzt. Was sich nicht gelöst hatte, wurde abfiltrirt; es bestand aus schwefelsaurem Baryt. Die filtrirte Lösung wurde mit Wasser versetzt, die Schwefelsäure heiss durch Chlorbaryum gefällt, der Niederschlag (*a*) abfiltrirt, rein ausgewaschen, getrocknet, gewogen und wieder in concentrirter Schwefelsäure gelöst. Durch Zusatz von Wasser

*) Dies. Journ. LXXXI, 108.

[redacted]

schied sich der schwefelsaure Baryt aus und wurde abfiltrirt. Das Filtrat (*b*) wurde eingedampft und die Schwefelsäure durch Erhitzen grossentheils entfernt. Durch Zusatz von Ammoniak entstand ein Niederschlag von Thonerde, 0,22 p.C. vom schwefelsauren Baryt; es war ferner noch 0,32 p.C. schwefelsaures Kali und 0,33 p.C. schwefelsaure Kalkerde in der Lösung (*b*) enthalten. Diese kleinen Beimengungen waren mit dem schwefelsauren Baryt niedergefallen und hatten sich nicht durch Auswaschen entfernen lassen.

Die filtrirte Flüssigkeit (*c*) von der Bestimmung der Schwefelsäure (*a*) wurde erhitzt; die Thonerde (*d*), nachdem an Salmiak ungefähr das Zwanzigfache von dem Gewicht der etwa im Alaunstein enthaltenen Magnesia hinzugesetzt war, durch Ammoniak kochend gefällt und die Flüssigkeit so lange gekocht, bis der Geruch nach Ammoniak nur höchst unbedeutend war. Die rein ausgewaschene Thonerde (*d*) wurde mit dem nassen Filtrum in einem Platintiegel erst schwach und dann vor dem Gasgebläse längere Zeit stark geglüht und ihr Gewicht bestimmt. In einem kleinen Kolben wurde sie nach der von mir angegebenen Methode in Schwefelsäure und Wasser*) gelöst, mit Wasser versetzt, und schwefelsaure Kalkerde (Kalkerde 0,03 p.C. vom Alaunstein), herrührend von etwas kohlensaurer Kalkerde, die mit der Thonerde durch eine geringe Verunreinigung des Ammoniaks durch Kohlensäure gefällt war, wurde mit der Kieselsäure des Filtrums abfiltrirt, geglüht, gewogen und nach Abzug der Filtrumasche als Kalkerde in Rechnung gebracht.

Durch Kali wurde die Thonerde (*d*) in der Lösung gefällt und durch einen Ueberschuss wieder gelöst. Das Ungelöste wurde abfiltrirt und bestand nach gewöhnlicher Weise untersucht aus Kalkerde 0,28 p.C., Eisenoxyd 0,68 p.C. und Magnesia 0,28 p.C. vom Alaunstein.

Die filtrirte Flüssigkeit (*e*) von der Thonerde (*d*) wurde zur Trockniss abgedampft, der Salmiak durch Erhitzen vertrieben, der Rückstand in wenig Wasser gelöst und bei

*) Dies. Journ. LXXXI, 108 ff.

überschüssig hinzugesetztem Ammoniak mit kohlensaurem Ammoniak versetzt; der gebildete kohlensaure Baryt (*f*) wurde abfiltrirt, rein ausgewaschen, durch Salzsäure zersetzt, durch Schwefelsäure als schwefelsaurer Baryt gefällt und dieser abfiltrirt. In dem Filtrat (*g*) war enthalten 0,39 p.C. Thonerde, 0,16 p.C. Magnesia und 0,11 p.C. Kalkerde. Die Kalkerde wurde gefällt durch oxalsaures Ammoniak und als schwefelsaure Kalkerde bestimmt.

Das Filtrat vom kohlensauren Baryt (*f*) wurde mit oxalsaurem Ammoniak versetzt; es entstand kein Niederschlag, es war also alle Kalkerde mit dem kohlensauren Baryt gefällt worden.

Die abfiltrirte Lösung (*h*) wurde eingedampft, schwach geglüht und unter Zusatz von etwas Salzsäure gelöst. Zur concentrirten Auflösung wurde nach der Schaffgotsch'schen Methode eine Lösung von Ammoniak und kohlensaurem Ammoniak hinzugesetzt und einen Tag lang stehen gelassen; die gebildete kohlensaure Ammoniakmagnesia wurde abfiltrirt, mit derselben Flüssigkeit ausgewaschen, geglüht, gewogen und als Magnesia bestimmt. Eine geringe Menge Baryt, die sich durch Auswaschen des kohlensauren Baryts im Filtrat (*h*) befand und mit der Magnesia gefällt war, wurde durch Schwefelsäure von dieser getrennt.

Das Filtrat (*i*) von der kohlensauren Ammoniakmagnesia wurde eingedampft, schwach geglüht und gewogen. Das Chlorkalium wurde als Kaliumplatinchlorid durch Platinchlorid aus einer ganz concentrirten Lösung gefällt und wenig ausgewaschen, das Filtrat zur Trockniss eingedampft, in sehr wenig Wasser gelöst und mit Alkohol versetzt. Das zurückbleibende Kaliumplatinchlorid wurde auf ein sehr kleines Filtrum gebracht, abfiltrirt und mit Alkohol ausgewaschen. Beide Mengen Kaliumplatinchlorid wurden so sorgfältig als möglich vom Filtrum getrennt, längere Zeit auf dem Wasserbade getrocknet, gewogen und daraus das Kali berechnet. Die Filter wurden verbrannt und aus dem Rückstand, welcher aus Chlorkalium und Platin bestand, gleichfalls das darin enthaltene Chlorkalium bestimmt.

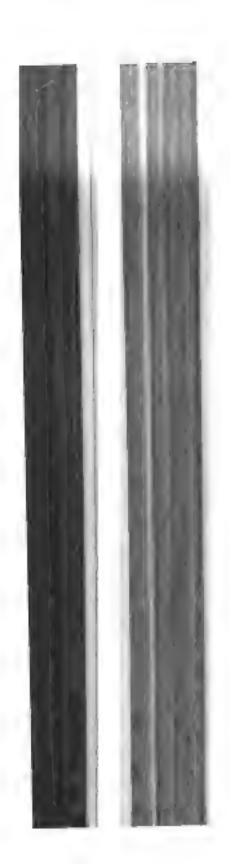
[redacted]

Die abfiltrirte Flüssigkeit wurde eingedampft, bis zur Zerstörung des Natriumplatinchlorids geglüht und mit Wasser gekocht; das Platin wurde abfiltrirt und rein ausgewaschen, das Filtrat eingedampft, schwach geglüht und gewogen. Bei den letzten Analysen wurde das Natriumplatinchlorid mit etwas Schwefelsäure versetzt, zur Trockniss eingedampft und der Rückstand geglüht. Das schwefelsaure Natron wurde mit Wasser ausgezogen, eingedampft, bis zum Schmelzen erhitzt, gewogen und daraus das Natron bestimmt.

Obgleich die Methode, die Schwefelsäure durch Chlorbaryum zu fällen, allgemein angewendet wird, so hat man doch gewöhnlich nicht berücksichtigt, dass mit dem schwefelsauren Baryt stets geringe Mengen fremdartiger Substanzen niedergeschlagen werden, sei es durch Adhäsion wie salpetersaures Natron*), sei es, da der schwefelsaure Baryt bei heisser Fällung stets krystallinisch niederfällt, in den Krystallen eingeschlossen; ich habe daher stets den schwefelsauren Baryt wieder gelöst und untersucht, und auch stets Beimengungen gefunden. Bei der Untersuchung der Reinheit des schwefelsauren Baryts hat man als Zersetzungsmittel kohlensaures Natron angewendet; für kleine Beimengungen ist die Methode der Auflösung in Schwefelsäure vorzuziehen, weil einerseits die Thonerde in geringen Mengen in der concentrirten Schwefelsäure löslich ist, andererseits die Operation viel schneller und bequemer von statten geht, und der Zusatz einer fixen Basis dadurch vermieden wird. Bei Anwendung des kohlensauren Natrons sind die geringen Beimengungen von Kali nicht nachzuweisen. — Die Trennung der Thonerde von der Magnesia durch Ammoniak gelingt um so besser, je grösser der Ueberschuss von Salmiak in der Flüssigkeit ist; ich habe gefunden, dass man wenigstens das Zwanzigfache anwenden muss, um die Trennung einigermaassen vollständig zu bewerkstelligen; eine vollkommene Trennungsmethode ist bis jetzt nicht bekannt. Ich habe alle

*) Siehe: Ueber das Benzin von E. Mitscherlich, Schriften der Königl. Preuss. Acad. der Wissensch., am 6. Febr. 1834.

bisher bekannten Trennungsmethoden untersucht und habe die angeführte noch als die beste gefunden. Um sicher zu sein, ob nicht bei dem Vertreiben des Salmiaks Verluste durch Verflüchtigung des Chlorkaliums oder Chlornatriums mit den Salmiakdämpfen herbeigeführt werden, wurde 1,464 Grm. schwach geglühtes Chlorkalium mit dem Zwanzigfachen an Salmiak in Wasser gelöst, eingedampft und der Salmiak bei einer Temperatur nahe der Rothgluth verflüchtigt. Das zurückbleibende Chlorkalium hatte an Gewicht nichts verloren, es hatte sich also von Chlorkalium nichts verflüchtigt. Derselbe Versuch wurde mit Chlornatrium angestellt; ein Verlust an Chlornatrium war ebenfalls nicht bemerkbar. Wurde eine nicht leuchtende Flamme über die sich verflüchtigenden Dämpfe von Salmiak gehalten, so wurde dieselbe nicht einmal durch Chlornatrium oder Chlorkalium gefärbt. Wird die Thonerde heiss durch Ammoniak gefällt und eine Zeit lang gekocht, so ist der Niederschlag dichter und fein vertheilter und lässt sich leicht auswaschen. Das überschüssige Ammoniak muss so viel als möglich entfernt werden, weil durch dasselbe stets etwas Thonerde gelöst wird, selbst nach der angeführten Methode blieb noch eine sehr geringe Menge gelöst. Ein grosser Ueberschuss von Ammoniak muss beim Zusetzen vermieden werden, weil durch langes Kochen die Thonerde leicht eine so dichte, zähe Masse beim Filtriren wird, dass man sie schwer auswaschen kann. Die Thonerde noch nass mit dem Filtrum in einem Platintiegel zu erhitzen ist vortheilhaft, einerseits weil man die Thonerde nicht zu trocknen nöthig hat, und ein Spratzen, das man bei der getrockneten Thonerde schwer vermeiden kann, und das leicht Verluste veranlasst, vollständig verhindert, andererseits weil die feuchte Thonerde durch das schnelle Trocknen in kleine Stücke zerfällt und deswegen leichter löslich wird. Sie muss vor dem Gebläse längere Zeit bei Weissgluth erhalten werden, weil die gefällte Thonerde noch nach sehr langem Erhitzen bei schwacher Rothgluth über ein halbes Procent Wasser behält. Die Auflösung der Thonerde in einem Kolben ist der Auflösung in einer Schale vorzuziehen, weil bei letz-



ist in der Regel eine klei
setzung der Oxalsäure herr
erde beigemengt, die bei
entfernt wird.

Das Kaliumplatinchlori
Lösung ohne Zusatz von
geschieden, weil man die
setzung des Platinchlorids
bei der zweiten Abscheidu
hinzusetzen, der durch die
chlorids in demselben eine
des Salzes veranlasst. Da
erhitzt wird, so findet keine
durch Alkohol statt.

Durch Zusatz von Sch
chlorid und durch Erhitzen
scheidung des Platins viel
das Natriumplatinchlorid gl
ammoniak zur Lösung dess
meidet zugleich jeden Verl
des Chlornatriums entstehen
Natron bei der Temperatur
welcher das Chlornatrium sic
noch ganz feuerbeständig is

saurem Kali durch Ammoniak gefällt, durch Auswaschen von der Schwefelsäure und dem Kali nicht ganz befreit werden kann. Um diese Thatsache genau zu ermitteln, wurden folgende Versuche angestellt:

20 Grm. Alaun wurden in Wasser gelöst und kochend mit Ammoniak versetzt. Die gefällte Thonerde wurde so lange heiss ausgewaschen, bis im Waschwasser keine Schwefelsäure mehr zu erkennen war, und dann in Salzsäure gelöst. Die Schwefelsäure, die sich bei der Thonerde noch befand, wurde heiss durch Chlorbaryum gefällt. Der Niederschlag in Schwefelsäure gelöst und durch Wasser wieder gefällt wog 0,368 Grm. Diess auf Schwefelsäure berechnet giebt 0,1262 Grm. Schwefelsäure oder 5,83 p.C. von der aus dem Alaun gefällten Thonerde. Ein anderer Versuch, bei dem nur ein Gramm Alaun angewendet war, enthielt 5 p.C. Schwefelsäure in der Thonerde. Das Kali in der Thonerde wurde nachgewiesen durch längeres starkes Glühen der Thonerde und nachheriges Ausziehen derselben mit Wasser; es konnte auf diese Weise nicht dem Gewichte nach bestimmt werden, weil ein vollständiges Ausziehen nicht möglich war, da das Kali grossentheils von der Thonerde eingeschlossen wurde. Das schwefelsaure Kali wird bei Weissglühhitze durch die Thonerde so zersetzt, dass Schwefelsäure fortgeht und Thonerde sich als stärkere Säure bei der Weissglühhitze mit dem Kali zu in Wasser löslichem Thonerdekali verbindet. Aus folgendem Versuch geht diese Eigenschaft der Thonerde noch deutlicher hervor. 10 Grm. reiner Kalialaun wurde, nachdem das Wasser und ein Theil der Schwefelsäure entfernt war, während 18 Minuten einer Temperatur der Weissgluth ausgesetzt. Der Rückstand wurde mit Wasser ausgezogen, bis das Waschwasser keinen Flecken mehr beim Verdampfen zurückliess. Die ausgewaschene alkalisch reagirende Flüssigkeit wurde titrirt; durch das Titriren mit verdünnter Salzsäure ergab sich 0,0442 Grm. nicht an Säuren gebundenes Kali. Thonerde hatte sich beim Titriren ausgeschieden; diese wurde wieder durch Zusatz von Salzsäure gelöst, durch Ammoniak gefällt und bestimmt; sie wog 0,018 Grm. Die durch Wasser ausgezogene Thon-



von Alaunstein nachgewies
eine Spur von Kali, Ammo
lösung von Thonerde in
darf aber nicht zu sauer se
ein Glasrohr eingeschlossen
sich Alaunstein in mikrosl
aus Rhomboëdern bestehen,
lich sind. In dem so geb
nun mit Leichtigkeit Kali,
Auf die Darstellung des
weitläufig zurückkommen.

Zur Prüfung der Methc
aus ihrer salzsauren Lösung
gefällte Thonerde in Salzsä
niak gefällt und rein ausgew
wasser beim Abdampfen ei
demselben durch schwefels
kennen war. Die Thonerde
gelöst und zur Lösung sch
Es entstand ein Niederschla
silber bestand. Das Chlorsi
0,0008 Grm. Chlor oder 0,0
Beimengung, die vernachläs
Versuchen geht hervor, das

Schwefelsäure im Waschwasser mehr zu erkennen war und kein Fleck beim Abdampfen desselben zurückgelassen wurde; in der Thonerde befand sich noch 3,3 p.C. Schwefelsäure.

Um auch die kleinste Spur einer Lösung im Filtrat nachzuweisen lässt man einen Tropfen vom Waschwasser in einen glühenden Platinlöffel oder Platintiegel fallen. Der Tropfen wird immer kleiner, bis er in einem Punkt die Verunreinigung zurücklässt.

Thonerde von 20 Grm. Kalialaun heiss mit kohlensaurem Ammoniak gefällt behielt noch 7,34 p.C. Schwefelsäure zurück. Kali wurde durch die Bildung von Alaunstein nachgewiesen. Die so gefällte Thonerde lässt sich nicht so leicht auswaschen wie die kalt gefällte und ist bei weitem schwerer in Salzsäure löslich. Beim Auswaschen mit kaltem Wasser hat man noch den grossen Vortheil, die bekannten Auswaschflaschen anwenden zu können.

Eine vollständige Trennung der Thonerde vom Kali und der Schwefelsäure erreichte ich nur, wenn ich kalt die schwefelsaure Thonerde mit kohlensaurem Ammoniak fällte, sie vollständig rein auswusch, die gefällte Thonerde in Salzsäure löste und wieder kalt mit kohlensaurem Ammoniak fällte. In dieser Thonerde konnte ich weder Kali oder Ammoniak durch Bildung von Alaunstein, noch Schwefelsäure durch Chlorbaryum erkennen. In der Flüssigkeit von der zweiten Fällung befand sich 3,41 p.C. Schwefelsäure und 1,4 p.C. Kali, bei einem anderen Versuch nur 0,13 p.C. Kali.

Wenn ich die Thonerde heiss durch Ammoniak bei grossem Ueberschuss von Salmiak und nachher durch kohlensaures Ammoniak fällte, oder umgekehrt die Fällungen ausführte, erreichte ich keine vollkommene Trennung.

Ob die Schwefelsäure, die nicht an Kali gebunden ist, an Ammoniak oder Thonerde gebunden war, ist nicht untersucht worden.

Es kommt die Trennung der Thonerde und des Kalis aus den schwefelsauren Verbindungen bei den kieselsauren



... werden wird, ...
durch Salzsäure aufgeschl...
in Ungarn ist bei der ...
säure und Wasser*), be...
durch Schmelzen mit kol...

	Alaunstein von Tolfa.
$\dddot{\bar{\text{Al}}}$	36,83
$\dddot{\text{S}}$	38,63
$\dot{\text{Ca}}$	0,70
$\dot{\text{Ba}}$	0,29
$\dot{\text{K}}$	8,99
$\dot{\text{Na}}$	1,84
	87,28
$\dot{\bar{\text{H}}}$	12,72
	100,00

Aus diesen beiden Un...
setzung des Alaunsteines ...

$\dddot{\bar{\text{Al}}}$
$\dddot{\text{S}}$
$\dot{\text{Ca}}$

3.
Die Wasserbestimmung des Alaunsteines.

Bei den angeführten Analysen ist das Wasser durch den Verlust, bei einem besonderen Versuche beim Alaunstein von Tolfa durch Erhitzen bestimmt worden. Es wurde bei diesem Versuche zugleich die Temperatur, bei der das Wasser fortging, beobachtet, um einen Anhaltepunkt für die rationelle Zusammensetzung des Alaunsteines zu erhalten; ob er nämlich, da 4 Atome Schwefelsäure, 3 Atome Thonerde, 1 Atom Kali und 6 Atome Wasser im Alaunstein enthalten sind, besteht aus 1 Atom schwefelsaurem Kali, 1 Atom neutraler schwefelsaurer Thonerde und 2 Atomen Thonerdehydrat ($\dot{K}\dddot{S}+\dddot{\bar{A}}l\dddot{S}_3+2\dddot{\bar{A}}l\dot{H}_3$) oder aus 1 Atom schwefelsaurem Kali, 3 Atomen basisch-schwefelsaurer Thonerde und 6 At. Wasser ($\dot{K}\dddot{S}+3\dddot{\bar{A}}l\dddot{S}+6\dot{H}$), also ob entweder das Wasser im Alaunstein als Krystallisationswasser oder als Hydratwasser der Thonerde anzusehen ist.

18,7125 Grm. fein zerriebener krystallinischer Alaunstein wurden durch einen trocknen Luftstrom in einem Walzapparat von der bekannten Form bei 100° während einer Stunde getrocknet; der Verlust betrug 0,012 Grm. oder 0,065 p.C.; ein anderer Versuch nach dreistündigem Trocknen ergab nur 0,034 p.C. Verlust; es gingen ungleiche Mengen Wasser fort, die also nur hygroskopisch im Alaunstein enthalten sind. Der Apparat wurde nach dem Trocknen in ein Metallbad gestellt, dessen Temperatur durch das Thermometer im Walzapparat und bei höherer Temperatur durch erhitzten Schwefel bestimmt wurde. Vor dem Walzapparat befand sich ein Chlorcalciumrohr, hinter demselben eine gewogene Glaskugel mit einem gewogenen Chlorcalciumapparat und an diesem wieder ein Aspirator, der die Luft durch alle diese Apparate hindurchsog. Durch einen Hahn wurde der Luftstrom regulirt. Der Walzapparat wurde im Metallbade langsam erhitzt und bei derselben Temperatur so lange erhalten, bis kein Wasser mehr fortging.



halten, bis jede Wasserentwick
Zunahme der Glaskugel und
100° bis zur schwachen Rot
12,885 p.C. von dem angewandt
kugel befand sich noch 0,210
demnach nach dieser Bestimm
Alaunstein von Tolfa enthalten,
das Wasser durch den Verlust
nach der angeführten Formel

Man kann die Wasserbest
digen Analyse erweitern. Ma
Theil von diesem so erhalte
dessen Verlust an Wasser un
den Verlust des Walzapparates
liches Gewicht sich daraus s
vor dem Gebläse so stark, bi
Verlust mehr wahrnehmen ka
geglühte Masse mit Wasser, f
rein aus. Das auf dem Fil
wieder vor dem Gebläse gegl
ist fast reine Thonerde. Di
eingedampft, schwach geglüh
stand ist schwefelsaures Kali.
Reinheit zu untersuchen, sch
in ein Glasrohr ein und setz

Die Methode des Auflösens der Thonerde durch Schwefelsäure und Wasser ist bei dieser Thonerde nicht anwendbar, weil sie sich in einer dem Korund ähnlichen schwerlöslichen Modification befindet; nur nach sehr langer Behandlung löst sie sich durch Schwefelsäure und Wasser.

Das schwefelsaure Kali auf seine Reinheit untersucht gab eine Spur 0,03 p.C. Thonerde und enthielt eine sehr geringe Menge von an Schwefelsäure nicht gebundenem Kali. Die Schwefelsäure wurde bei diesen Analysen durch den Verlust bestimmt.

Das Resultat von zwei solchen Analysen ist folgendes:

$\dot{K}$ 9,88, $\dddot{S}$ 36,01, $\dddot{Al}$ 37,41, $\dot{H}$ 12,62,

$\dot{K}\dddot{S}$ 19,40, $\dddot{S}$ 27,06, $\dddot{Al}$ 36,97, $\dot{H}$ 12,62,

während nach der Formel enthalten ist:

$\dot{K}\dddot{S}$ 20,98, $\dddot{S}$ 28,90, $\dddot{Al}$ 37,17, $\dot{H}$ 12,95.

Der Ueberschuss an Kali und die aufgelöste Thonerde beim schwefelsauren Kali rührt, wie angeführt, von der Zersetzung des schwefelsauren Kalis durch Thonerde bei hoher Temperatur her.

Ist das Wasser aus dem Alaunstein durch Erhitzen entfernt, so ist derselbe zersetzt und zwar entsprechend dem ausgetriebenen Wasser; der zersetzte Alaunstein bildet ein Gemenge von wasserfreiem Alaun ($\dot{K}\dddot{S} + \dddot{Al}\dddot{S}_3$) und Thonerde; erstere Verbindung nimmt Wasser auf, bildet Alaun und löst von der ausgeschiedenen Thonerde einen geringen Theil auf; der Alaun enthält daher etwas basisch-schwefelsaure Thonerde, die man durch Auskrystallisiren des Alauns grossentheils von demselben trennen kann. Nach einem Versuch beträgt die so ausgeschiedene basisch-schwefelsaure Thonerde 0,52 p.C. vom Alaunstein. Der Alaun kann vollständig durch Wasser ausgewaschen werden. Es ist nicht möglich, alles Wasser aus dem Alaunstein auszutreiben, ohne dass nicht zugleich etwas Schwefelsäure fortgeht; es ist demnach nicht möglich, den Alaunstein vollständig in Alaun und Thonerde zu verwandeln.



weder eine alkalische Reacti
beim Verdampfen zurücklie
zwölf Stunden bei 60° erha
Wasserbade eine halbe Stun

Zur Bestimmung des W
hydrates wandte ich diese
Alaunstein. Von 130° an
Wasser; bei ungefähr 150°
Entwickelung bemerkbar. W
der Wasserverlust 0,220 p.
Wasser ausmachen. Der R
lich bei höherer Temperatu
stärkeren Rothgluth gingen
Der Gesammtbetrag des W
mung nicht ganz 3 Atome.
ich anstellte, um ein genau
die bei der aus schwefelsa
angewandt war, gab 35,56
nach der Berechnung 34,46

b) Wasserbestimmung de

Rein ausgesuchter Gibl
wurde fein zerstossen un
bei den früheren Wasserbe

Der Diaspor verliert kein Wasser unter der Temperatur des kochenden Schwefels, erst bei Rothgluth entweicht das Wasser; mehr als ein halbes Procent geht noch bei der Weissgluth fort. Es enthält der Diaspor 1 Atom Wasser auf 1 Atom Thonerde, nach der Untersuchung 15,11, nach der Berechnung 14,91 p.C. Wasser.

Der Gibbsit ist löslich in Salzsäure, leicht löslich in Schwefelsäure und Wasser.

c) *Darstellung mehrerer Thonerdehydrate.*

Thonerde, die nicht höher als bis zur schwachen Rothgluth erhitzt ist, hat die Eigenschaft, wieder unter starker Wärmeentwickelung Wasser aufzunehmen. Der Wassergehalt des so dargestellten Thonerdehydrates war sehr verschieden, je nachdem die gefällte Thonerde oder der Gibbsit mehr oder weniger stark erhitzt war.

Thonerde, die von bis zur Temperatur des kochenden Schwefels erhitztem Gibbsit herrühte, und die auf 100 Th. 7,30 Th. Wasser enthielt, wurde gleich nach dem Erhitzen mit Wasser versetzt und 24 Stunden damit in Berührung gelassen. Bei Zusatz von wenig Wasser fand bei diesem Versuche eine Temperaturerhöhung von ungefähr 40° statt. Nachdem das Pulver lange auf dem Wasserbade getrocknet war, waren noch auf 100 Th. Thonerde 5,32 Th. Wasser hinzugekommen; es enthielt demnach diese Verbindung auf 100 Th. Thonerde 12,62 Th. Wasser.

Thonerde, die durch längeres Erhitzen bei Rothgluth aus dem Gibbsit gewonnen war, und die noch auf 100 Th. Thonerde 2,77 Th. Wasser enthielt, nahm noch 2,83 Th. Wasser auf; sie war also im Ganzen mit 5,60 Th. Wasser verbunden. Die Temperaturerhöhung war nur gering.

Gefällte Thonerde, bis zu einer Temperatur nahe der schwachen Rothgluth erhitzt, enthielt noch auf 100 Th. Thonerde 5,83 Th. Wasser, und nahm bei Zusatz von Wasser 16,65 Th. auf. Bei zwei anderen Versuchen, bei denen auf 100 Th. Thonerde 2,56 und 2,19 Th. Wasser



schlossen, bis 305° erhitzt, ze
trocknet enthielt 17,99 p.C. Was
Versuch, bei dem das Thonerde
war, 17,78 p.C.; nach einem d
erdehydrat bis 290° erhitzt war

Gibbsit mit Wasser einge
enthielt 16,20 p.C. Wasser.

Gefällte Thonerde bis zur
ser eingeschlossen, bis 240°
Wasser.

Der Wassergehalt dieser I
Atom, denn nach der Berechn
14,91 p.C. Ob der geringe Was
diesen Versuchen gezeigt hat
Eigenschaft des Thonerdehydr
zu entscheiden.

5.

Rationelle Zusammensetz

Aus den angeführten Unte
Alaunstein besteht aus 1 Aton
1 Atom neutraler schwefelsau

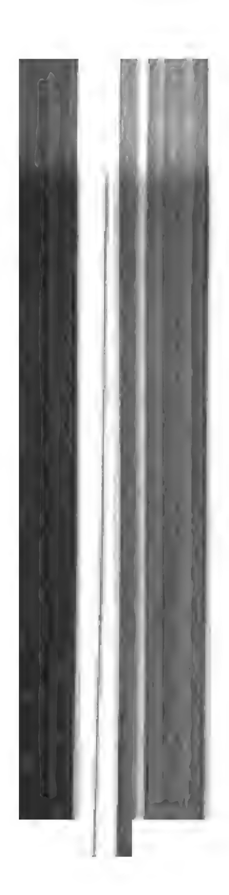
erdehydrates im Alaunstein ist das Entweichen des Wassers bei hoher Temperatur sehr erklärlich, da der Gibbsit, wie ich angeführt habe, sein Wasser erst bei der Temperatur nahe dem kochenden Schwefel verliert. Ferner bleibt bei Annahme des Wassers als Krystallisationswasser unerklärlich, dass sich bei dem Erhitzen des Alaunsteines Thonerde und wasserfreier Alaun ausscheidet, und nicht, wie man vermuthen müsste, basisch-schwefelsaure Thonerde und schwefelsaures Kali, während bei Annahme des Thonerdehydrates die Abscheidung der Thonerde und des wasserfreien Alaunes im Verhältniss mit dem Fortgang des Wassers erfolgen muss, was wie angeführt der Fall ist.

In der Eigenschaft, dass die Verbindungen fester werden, wenn sie sich mit einem anderen Körper vereinigen, gleicht das Thonerdehydrat in dem Alaunstein allen anderen chemischen Verbindungen. Es hat das Thonerdehydrat im Alaunstein eine höhere Temperatur zu seiner Zersetzung nöthig, als das künstliche und als das in der Natur vorkommende Thonerdehydrat (Gibbsit). Keine Spur Wasser wird ausgeschieden, wenn man den Alaunstein mit Wasser einschliesst und bis 300° erhitzt, während der Gibbsit und die gefällte Thonerde bei demselben Verfahren 2 Atome ihres Wassers verlieren. Der Alaunstein ist in Salzsäure unlöslich, während die Thonerdehydrate sich darin lösen.

Aus den angeführten Gründen folgt also, dass der Alaunstein aus 1 Atom schwefelsaurem Kali, 1 Atom neutraler schwefelsaurer Thonerde und 2 At. Thonerdehydrat ($\dot{K}\dddot{\bar{S}} + \dddot{\bar{A}}l\dddot{\bar{S}}_3 + 2\dddot{\bar{A}}l\dot{\bar{H}}_3$) und nicht wie bisher angenommen aus 1 Atom schwefelsaurem Kali, 3 Atomen basisch-schwefelsaurer Thonerde und 6 Atomen Krystallwasser besteht ($\dot{K}\dddot{\bar{S}} + 3\dddot{\bar{A}}l\dddot{\bar{S}} + 6\dot{H}$).

6.
Darstellung des künstlichen Alaunsteines.

Schliesst man 3 Grm. schwefelsaure Thonerde und 1 Grm. Kalialaun mit 10 C.C. Wasser in ein Glasrohr ein



Die Krystalle bilden s
schwefelsaure Thonerde u
Kali in der Lösung enth
sehr concentrirt sind, sch
Die am besten ausgebilde
man nicht ganz rein ausge
alaun gefällte Thonerde in
lem Wasser versetzt, in ein
und sie während mehrere
scheiden sich die Krystalle
das auf die Alaunsteinbildu
setzung des Glases immer
findet keine oder eine unm
statt, während bei 230°
setzt wird.

Um einen vollständig
darzustellen, und um Vers
Alaunsteinen zu machen, d
halten, musste ich mir vo
schaffen. Die reine Thonerd
doppelte Fällung durch ko
nicht angewendet werden, v
ter angestellt wurden; Thon
mittel, behielt auch nach dem
Tage stets noch S

ure gelöst, das Unlösliche durch Filtriren entfernt, die ɔsung eingedampft und einer starken Weissgluth vor ɜm Gebläse ausgesetzt. Die so erhaltene reine Thonerde urde in Schwefelsäure und Wasser gelöst, die überschüsge Schwefelsäure durch Fällen der schwefelsauren Thonde durch Alkohol entfernt, der Alkohol durch Eindamen verflüchtigt und die so dargestellte in Wasser gelöste, hwefelsaure Thonerde zu folgenden Versuchen angeendet.

Schwefelsaures Natron und schwefelsaures Ammoniak, des für sich, mit Wasser und einem grossen Ueberschuss ɔn schwefelsaurer Thonerde in ein Glasrohr eingeschlosn und bis 190° erhitzt gab Ammoniak- und Natron-Thonde-Alaunstein. Die Krystalle, unter dem Mikroskop untericht, waren dieselben wie die des Kali-Thonerde-Alauneines. Mit schwefelsaurer Magnesia, schwefelsaurem Eisenydul, schwefelsaurem Manganoxydul, schwefelsaurem upferoxyd und schwefelsaurer Kalkerde wurden vielfache ersuche zur Bildung von Alaunstein angestellt, die aber le resultatlos blieben.

Da Thonerde und Eisenoxyd grosse Aehnlichkeit haben, ıd dieselbe Form in ihren Verbindungen zeigen, so wurde hwefelsaures Eisenoxyd im Ueberschuss mit schwefelurem Kali oder schwefelsaurem Ammoniak eingeschlosn; es entstanden unter denselben Umständen noch besser ısgebildete Krystalle von derselben Form wie die der honerde-Alaunsteine.

Der Kali-Eisenoxyd-Alaunstein wurde auf ähnliche 'eise wie die Thonerde-Alaunsteine analysirt, und nach ɜnselben Atomenverhältnissen zusammengesetzt gefunden, ie der Kali-Thonerde-Alaunstein. Er verhält sich etwas ıders zur Salzsäure und zum Wasser. Bei der Temperaır der Kochhitze löst er sich in Salzsäure auf und wird ɔn 230° an vom Wasser zersetzt, indem Eisenoxyd sich ısscheidet und schwefelsaures Kali mit der Schwefelsäure der Lösung bleibt. Bei einem Versuche bei dem nahe Grm. Kali-Eisenoxyd-Alaunstein mit 20 C.C. Wasser bis '0° erhitzt war, blieb 27,5 p.C. unzersetzt. Das Unzer-



ausgeschieden; bei manchen
Alaunsteinkrystalle noch erh
gefüllt waren (Pseudomorph
Eisenoxyd hatte ein krystalli
heit der Krystalle wegen lie
ker Vergrösserung nichts ge
dem Lichte sah es roth, bei

Löw

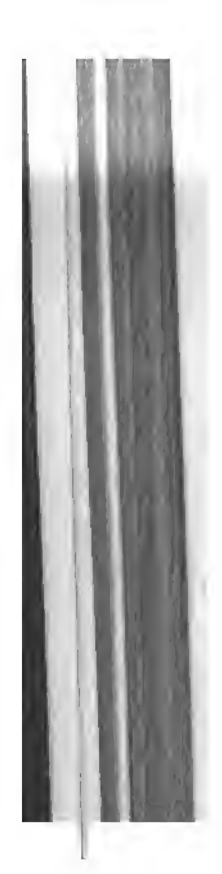
In der Tolfa und in Ung
stein auch noch ein andere
Steinkohle bei Tabrze in
dieses Mineral hat eine der
sammensetzung und besteht
1 Atom Kali, 4 Atomen
Thonerde, enthält aber st
Das physikalische und che
rals ist, wie ich gleich anf
von dem des Alaunsteines;
gen, dieses Mineral nach I
Zusammensetzung sicher e

Die Löwigite habe i

	Löwigit von Tabrze nach Löwig.		Löwigit von Tabrze nach meiner Analyse.	Löwigit von Tolfa.	Löwigit von Tolfa. Berechnet.	Löwigit nach der Formel berechnet.
$\dot{K}$	10,10		9,30	7,17	9,63	10,66
		$\dot{Na}$	0,39			
$\dddot{\overline{Al}}$	33,37		34,95	26,29	36,01	34,84
		$\dddot{\overline{Fe}}$	0,68			
$\dddot{S}$	34,84		34,81	27,63	37,86	36,18
$\dot{H}$	18,32		17,88	12,04	16,50	18,32
Kieselsäure		$\dot{Mg}$	0,55	3,21		
u. organ.		$\dot{Ba}$	0,44	—		
Subst.	3,37	$\dot{Ca}$	0,28	0,07		
		$\dddot{Si}$	0,26	—		
		Organ. Subst.	0,47	Kiesels. Verb. 23,59		
	100,00		100,00	100,00	100,00	100,00

Der Wassergehalt der Löwigite wurde nicht durch besondere Versuche bestimmt. Magnesia, Kalkerde und Baryt sind Beimengungen, während Natron und Eisenoxyd zu dem Löwigit gehören, weil erstere nach den später angeführten Versuchen keine künstlichen Löwigite bilden, was bei letzteren der Fall ist. Die Aufschlussmethode durch Salzsäure ist durch die vollständige Trennung des Löwigites von den beigemengten kieselsauren Verbindungen von Bedeutung, weil ohne diese Aufschlussmethode die Zusammensetzung des Löwigites bei starken Beimengungen sich nicht hätte so genau bestimmen lassen. Der kleine Ueberschuss von Schwefelsäure und Thonerde im Löwigit von Tolfa wird durch eine kleine Beimengung von basisch-schwefelsaurer Thonerde herrühren.

Während der Alaunstein stets krystallinisch vorkommt, habe ich den Löwigit weder künstlich krystallinisch darstellen können, noch in der Natur krystallisirt gefunden. Der natürliche ist eine feste amorphe Masse, der künstliche ein schweres Pulver; er ist etwas löslich in Salzsäure, während der Alaunstein in dieser vollständig unlöslich ist, löst sich ferner in Salzsäure und Wasser, und im



beim Auswaschen wurde erh
Kali und 0,1 p.C. Thonerde.
Kochen mit Salzsäure ein
fand sich:

$\dddot{S}$ 4

$\bar{\dddot{Al}}$ 11

$\dot{K}$ (

Der Rückstand war et
ersten Male und wieder mit
25,54 p.C. Wasser und Schw
enthielt in Procenten vom I

$\dddot{S}$

$\dot{K}$

$\bar{\dddot{Al}}$

Das Ungelöste mit Sal
vollständig. Der Rest betr
4,2

In der Auflösung war

$\dddot{S}$ 1

$\bar{\dddot{Al}}$ 3

$\dot{K}$

Aus diesen Versuchen

bei beiden Versuchen der Zusammensetzung desselben. Während der Alaunstein durch Erhitzen zerfällt in Alaun, der durch Wasser ausgezogen werden kann, und in Thonerde, so zerfällt der Löwigit in schwefelsaures Kali, das durch Wasser ausgezogen werden kann, und in basisch-schwefelsaure Thonerde. Aus diesen Gründen kann der Löwigit nicht eine Verbindung von wasserfreiem Alaun mit Thonerdehydrat wie der Alaunstein sein, sondern muss als eine Verbindung von schwefelsaurem Kali mit basisch-schwefelsaurer Thonerde und chemisch gebundenem Wasser mit der Formel $\dot{K}\dddot{S} + 3\overline{\dddot{Al}}\dddot{S} + 9\dot{\bar{H}}$ angesehen werden.

8.
Darstellung des Löwigites.

Schliesst man schwefelsaures Kali mit Aluminit und Wasser, oder Alaun mit Wasser, oder schwefelsaures Kali im Ueberschuss mit schwefelsaurer Thonerde in ein Glasrohr ein und erhitzt dasselbe bis 200°, so erhält man ein unkrystallinisches Pulver, das dieselben Eigenschaften und dieselbe Zusammensetzung hat, wie der in der Natur vorkommende Löwigit. Ein kleiner Ueberschuss von Schwefelsäure ist bei der Bildung desselben nicht nachtheilig. Der durch Erhitzen von Alaun dargestellte Löwigit ist analysirt. Ohne Zweifel werden Löwigite sich darstellen lassen, die den verschiedenen Alaunsteinen entsprechen; ich habe von diesen nur noch den Ammoniak-Thonerde-Löwigit und ausserdem noch einen Kali-Chromoxyd-Löwigit dargestellt, bei der Darstellung des letzteren aus Chromoxyd-Alaun musste zu dem Alaun noch etwas Kali hinzugesetzt werden. Versuche mit anderen Basen als mit Kali, Natron oder Ammoniak Löwigite darzustellen, blieben resultatlos.

Um die procentische Gewinnung des Löwigites aus dem Alaun, und um die zur Bildung desselben nöthige Temperatur zu ermitteln wurden 5 Grm. Kali-Alaun mit 20 C.C. Wasser in ein Glasrohr eingeschlossen. In einer halben Stunde von 170—230° erhitzt gaben sie 1,4105 Grm. Löwigit; bei 170° fing die Bildung desselben an. Ein Theil



habe ich nicht versuch
ist die Bildung dersel
Alaune bildet, bei letz
Alaune kennt, nicht zu

Folgerungen aus diese
des Alaunst
i

In den Abhandlun
selbe bald Alunit, bald
fels, bald Alaunstein be
Abhandlung die kryst
Tolfa fast rein vorkomr
setzten Verbindungen,
$2\dddot{Al}(\dddot{Fe})\dot{H}_3$ bestehen, m
net, mit dem Namen
wie sie fast rein im
Oberschlesien und gen
vorkommt, und die ana
gen, die aus $\dot{K}(\dot{Na}, NH$
und mit dem Namen A
stein und Löwigit mit
Zur Bildung des Al

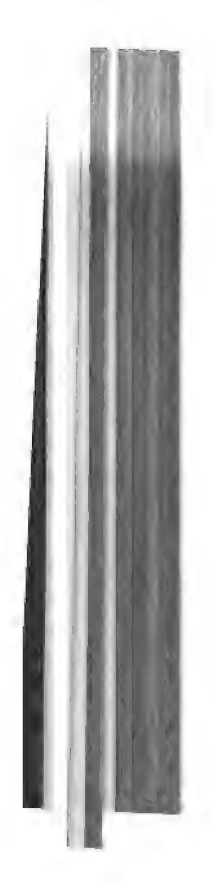
ılaunstein bilden, wenn schwefelsaures Kali im Ueberchuss vorhanden ist; und umgekehrt aus dem Vorhanensein dieser Salze kann man sich auf die geologischen 'erhältnisse Schlüsse erlauben, z. B. auf die Temperatur.

Auf einem jetzt verlassenen Alaunwerke, etwa eine itunde westlich vom Lago di Solfore nahe beim Monte lotondo wurde Alaun aus einem schiefrigen Gestein Macigno) gewonnen. Von diesem Schiefer, der mit dem lamen Alaunstein bezeichnet wurde, standen mir einige itücke zu Gebote. Mit Wasser konnte ich daraus schweelsaures Kali und schwefelsaure Thonerde vollständig ıusziehen, derselbe war also nicht Alaunstein.

Man findet ferner häufig schwefelsaure Thonerde, chwefelsaures Eisenoxyd und schwefelsaures Kali in den lolfataren, z. B. als Alotrichin (Scacchi), als Alugène Beudant), als Voltai (Scacchi), als Coquimbit (Rose) ls Alaune*) u. s. w.

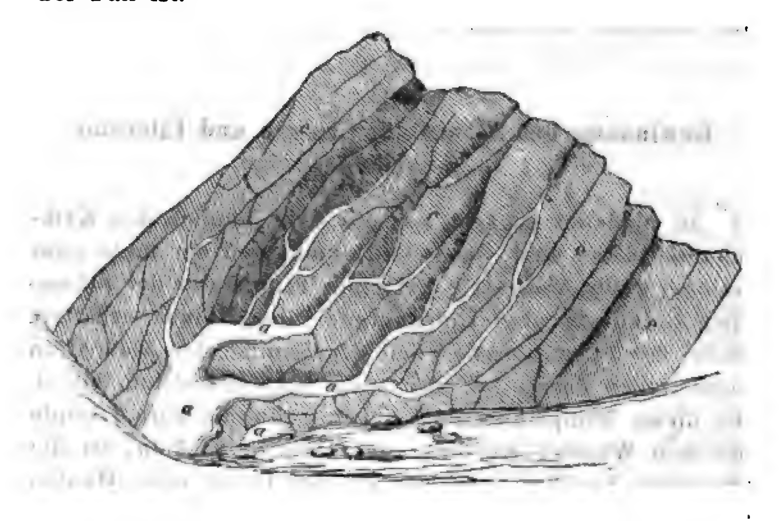
Diese Salze bilden sich auf zweierlei verschiedene Veise, indem entweder das aus den Solfataren ausströıende Schwefelwasserstoffgas warm oder kalt ist, oder ndem schweflige Säure einwirkt, die durch Verbrennen on Schwefel entstanden sein kann. Ist das Schwefel'asserstoffgas heiss und mengt sich mit Luft, so bildet ich schweflige Säure, die sich weiter zu Schwefelsäure xydirt, und Wasser. Die Schwefelsäure zersetzt das sie mgebende Gestein und verbindet sich mit dem Kali, der 'honerde und dem Eisenoxyd desselben. Ist das Schweılwasserstoffgas kalt, so verbindet sich der Schwefel deselben mit dem Eisen der Gesteine zur höchsten Schweılverbindung. Das Schwefeleisen wird durch die Luft zu ;hwefelsaurem Eisenoxyd und Schwefelsäure oxydirt und ie freie Schwefelsäure und die des Eisenoxydes verbinden ch mit der Thonerde und dem Kali des Gesteines. Das 'asser wäscht die schwefelsauren Salze aus dem Gestein nd führt sie in tieferliegende Punkte z. B. in ein Spalten-

*) S. Scacchi: Ueber die Substanzen, die sich in den Fumaron der Phlegräischen Felder bilden. Zeitschrift der deutschen geol. esellsch. Bd. IV, p. 162 u. f.



uberschussig ist. Dieselbe
schwefelsauren Salze in Spal
gesickert sind, oder sich im (
wenn eine hohe Temperatu
Druck und die Temperatur
gewissen Tiefe geben die U
dem Besitzer des Lago di So
an diesem See angestellt hat
hat achtzehn Bohrlöcher ange
pfe herausströmen, die er zu
haltigen Wassers des Lago
tungsröhren des Dampfes bl
stopfung derselben entsteht
beim Bohren der Bohrlöcher
100 bis 200 Fuss Tiefe der Fal
den ausströmenden Dampf so
Auge entschwanden. Es ist a
Temperatur und der nöthige
steines und des Löwigites v
ten Wasser von den etwa e
gruben mit aufgelöster sch
aufgelöstem schwefelsauren
hier Alaunstein oder Löwig
wie der Löwigit bisher, so
vulkanischen Gegenden gefu

Gewöhnlich kommt der Alaunstein und der Löwigit im Trachyt oder in den Trachytconglomeraten vor; so finden wir diese Salze in der Tolfa, in Bereghszaz und Muszai in Ungarn, am Gleichenberge in Steiermark, auf Milo und auf Aegina. In der Tolfa sind die geologischen Verhältnisse am Besten aufgedeckt. Der reine Alaunstein findet sich dort in Gängen, die unten breit (bis 6 Fuss) sind und nach oben sich fein verzweigen, z. B. in der Cava Gregoriana und in Höhlungen, und der Löwigit sehr vermengt mit anderen Gesteinen im Alaunfels. Der Alaunstein kommt in den Gängen fasrig vor; die Richtung dieser Fasern ist perpendiculär gegen die Wandungen des Gesteines auf ähnliche Weise wie dieses bei Gypsgängen der Fall ist.



Alaunsteingänge der Cava Gregoriana nach einer Zeichnung von Ponzi.
a Alaunstein. *c* Trachyt.

Die Bildung des Alaunsteines in den Gängen und Höhlungen ist analog der Bildung desselben in der Glasröhre, die längere Zeit bei 230° erhalten wurde; während künstlich das Glas das vom Alaunstein verbrauchte Kali ersetzte, so ersetzt es in der Natur das angrenzende Gestein. Nach den Angaben von Ponzi ist der Trachyt,



suchen, die deswegen angest
geblieben; eine hohe Temp
der Bildung desselben nothw
und Riffault**) dargestellte
setzung wie der Löwigit habe
schaften; es löst sich z. B.
also desshalb hier nicht in I

1

Gewinnung des Alauns
dess

In niederen Schachtöfen
oder Gypsöfen sind, oder i
weniger reine Alaunstein be
chen Rothgluth ungefähr w
wobei der desoxydirende Th
nicht treffen darf, weil sich
Bei dieser Temperatur entw
mit dem Wasser; wo diese
Operation beendet, und di
angebrachten Zuglöcher w
schlossen. Die erhitzten St
nisse (ausgemauerte Cistern

Wasser von 50° ausgezogen, und aus dieser Lösung wird dann der Alaun gewonnen. Da dieser Alaun stets etwas basisch-schwefelsaure Thonerde enthält, und diese das Krystallisiren des Alaunes in Kuben bewirkt, so kommt der Alaun von Tolfa häufig in dieser Form vor. Er ist als römischer oder cubischer Alaun im Handel bekannt, und wegen seiner Reinheit sehr gesucht.

Die Literatur des Alaunsteines, so weit sie mir bekannt geworden ist, ist folgende:

Andrae, Jahrb. der k. k. geol. Reichsanstalt. 6. Jahrg. 2. Viertelj. Vorkommen des Alaunfelses am Gleichenberge in Steiermark.

Berthier, *Ann. de Min. Sér. IV. t. II. p.* 459 u. f. Ueber den Alaunstein von Ungarn. Beschreibung der mineralogischen und chemischen Eigenschaften. Analyse. Zusammensetzung.

Beudant, *voyage minéralogique t. II. p.* 284. u. f. Alaungewinnung. Beschreibung der Lagerstätte und der geologischen Verhältnisse. Vergleich der geologischen Verhältnisse in der Tolfa mit denen auf dem griechischen Archipel und am Mont-Dore.

Boué, *Bull. d. l. Soc. Géol. t. II. p.* 360 u. f. Bildung des Alaunsteines oder alaunhaltigen Trachytes in Siebenbürgen.

Breislack, Reise in Campagnien, Bd. II, p. 53 u. f. Auswittern des Alaunes, der schwefelsauren Thonerde und des schwefelsauren Eisenoxyds in der Nähe von der Solfatara. Gewinnung des Alaunsteines aus einem Lavastrom. Entstehung der schwefelsauren Thonerde, des schwefelsauren Kalis und des schwefelsauren Eisenoxyduls.

Breithaupt, Jahrbuch der k. k. Reichsanstalt. Jahrg. III. Nr. 4. p. 25. Krystallform des Alaunsteines.

Brem, Verh. und Mitth. des siebenbürgischen Vereines für Naturw. in Herrmannstadt. 1854. Jahrg. V. p. 99 u. f. Mineralogische Eigenschaften und Zusammensetzung des Alaunsteines von Ungarn.

Cordier, *Ann. de Chim. et d*
Min. 1819. *t. IV. p.* 177
stätte des Alaunsteines
— *Mém. de Mus. d'hist. nat.* V
Journ. Bd. 33, p. 282
bung und Analyse des
— Gilbert's Ann. LXIX,
zusammen.
Grimm, Leonh. Jahrb. 1
Alaunsteines in Ungarn
Fridau, Ann. der Chem. u
p. 106 u. f. Alaunstei
Steyermark. Geologisch
dung des Alaunsteines.
Haberle, Schweigg. Jo
Arten von Alaunstein i
einen erdig körnigen
selben und der geogno
Klaproth, Klaproth's
d. Min. XX, p. 186 u.
von Tolfa und Ungarn.
Löwig, Zeitschr. der deut
p. 246 u. f. Analyse d
Tabrze in Oberschlesie

Rammelsberg, Zeitschr. der deutschen geol. Gesellsch. Bd. 11, p. 446. Ueber den Bianchetto der Solfatara von Pozzuoli.

— Handb. der Mineralchemie. 1860. p. 289 u. f. Analysen des Alaunsteines.

Riffault, *Ann. de Chim. et de Phys. XVI*, 355 u. f. Ueber ein Salz, das angeblich eine gleiche Zusammensetzung wie der Löwigit haben soll, und das von Vauquelin (*Ann. de Chim. t. XXII*, 275) schon dargestellt ist.

Sauvage, *Ann. de Min. Ses. IV. t. X, p.* 85 u. f. Analyse des Alaunsteines von Milo.

Scacchi, *Memorie geologiche sulla Campania, Napoli* 1849. Ausz. in d. Zeitschr. d. deutschen geol. Gesellsch. Bd. IV, p. 162 u. f. Ueber die Substanzen, die sich in den Fumarolen der phlegräischen Felder bilden.

Virlet, *Bullet. de la Soc. Géol. t. II. p.* 357 u. f. Alaunstein in Aegina.

Zipser, Leonhardt's Taschenb. 1820. p. 590. Vorkommen des Alaunsteines bei Muszai.

11.
Verhalten einiger Verbindungen des Kaliums, des Natriums, des Calciums und des Baryums bei hoher Temperatur.

Da man zum Aufschluss des Alaunsteines wie vieler anderer Mineralien meist kohlensauren Baryt, kohlensaures Kali und salpetersauren Baryt angewendet hat, so schien es mir von Wichtigkeit, über die Flüchtigkeit verschiedener Verbindungen dieser Metalle Versuche anzustellen. Die hohe Temperatur, die ungefähr der bei den früheren Analysen in den Zugöfen angewendeten entspricht, wurde durch ein Gasgebläse hervorgebracht. Die Salze wurden in einem Platintiegel, wie er zum Glühen bei den Analysen angewendet wird, erhitzt.

2,129 Grm. geschmolzenes schwefelsaures Kali 5 Min. im unverdeckten Tiegel weiss geglüht, verlor 0,0025 Grm. 5 Min. im verschlossenen 0,003 Grm. Das in Wasser gelöste schwefelsaure Kali zeigte eine alkalische Reaction



gebildetem Schwefel...
gelösten schwefelsauren K
Bleioxyd nicht nachweisen

1,4645 Grm. schwefels
cher Rothgluth bis zum S
bei offenem Tiegel weiss
während 5 Min. Weissglut
tem Tiegel bei drei verschi
0,005 Grm. Beim Titriren
alkalische Reaction. Es w
sondern schwefelsaures Na

5,971 Grm. kohlensau
Rothgluth bis zum Schmel
Weissgluth 0,100 Grm., w
merkbar waren. Platin vo

3,6365 Grm. kohlensau
Rothgluth bis zum Schmel
Weissgluth 0,0700 Grm.,
bei verdecktem Tiegel 0,0
von 0,295 Grm. war in
Wurde das Gebläse rasch
Tiegel weisse Dämpfe sic

Wurde das geglühte
saure Kali in Wasser ge
beroxyd versetzt, so ents

nach dem ersteren Versuch mit der Kaliflamme, nach dem letzteren mit der Natronflamme.

2,6225 Grm. Chlorkalium verlor von schwacher Rothgluth bis zum Schmelzen 0,0105 Grm., nach 6 Min. war Alles bei Weissgluth verflüchtigt unter Entwickelung von dichten weissen Dämpfen.

3,776 Grm. Chlornatrium verlor von schwacher Rothgluth bis zum Schmelzen 0,016 Grm., in 5 Min. bei Weissgluth unter Entwickelung starker Dämpfe 1,092 Grm., wieder nach 5 Min. 1,233 Grm. 0,032 Grm. Platin waren aufgelöst.

Alle nicht leuchtenden Flammen im Zimmer brannten ebenfalls nach diesen Versuchen mit der Kali- oder Natronflamme, was über 12 Stunden andauerte; der Hauch war sichtbar, obgleich das Zimmer weder kalt noch feucht war. Wurde erhitztes Chlornatrium oder Chlorkalium in Wasser gelöst, so zeigte sich eine alkalische Reaction, welche von etwas Kali oder Natron herrührte, das sich durch die Zersetzung der Chlormetalle durch den Wasserdampf der Flamme gebildet hatte.

1,9925 Grm. Chlorcalcium 5 Min. weiss geglüht verlor 0,250 Grm., beim abermaligen Glühen während 5 Minuten 0,295 Grm., beim Fortnehmen des Gebläses waren weisse Dämpfe sichtbar. Die Flammen brannten röthlich und der Hauch war sichtbar im warmen Zimmer. Der Rückstand war theilweis in Wasser leicht löslich, was sich schwer löste war Kalkerdehydrat; diese geglüht wog 0,597 Grm. und entspricht 1,125 Grm. Chlorcalcium. Es ist also der grösste Theil der Verbindung wahrscheinlich durch den Wasserdampf der Flamme zersetzt worden, indem Chlorwasserstoff entwich und Kalkerde sich bildete, und nur ein kleiner Theil, 0,017 Grm. Chlorcalcium, hatte sich verflüchtigt.

1,742 Grm. rothgeglühte schwefelsaure Kalkerde verlor bei offenem Tiegel 5 Minuten bei Weissgluth erhalten 0,050 Grm., und während 5 Min. im verdeckten Tiegel geglüht 0,031 Grm. Ein Entweichen von Schwefelsäure war bemerkbar; die Masse war theilweiss geschmolzen und im Bruch krystallinisch, und löste sich etwas in Was-

[redacted]

ser; die Auflösung reagirte alkalisch und enthielt Schwefelsäure und Kalkerde. Sie enthält also entweder an Schwefelsäure nicht gebundene Kalkerde oder eine basisch-schwefelsaure Kalkerde.

Kohlensaurer Baryt verlor anfangs nicht unbedeutend an Gewicht; nach 11 Minuten Weissgluth nahm das Gewicht desselben zu, indem er sich mit einer schwarzen Haut überzog, die sich an den Wandungen des Tiegels in die Höhe zog und beim Erkalten prismatische Krystalle zeigte. Die Masse war leichter schmelzbar geworden und hatte vom Platintiegel 0,059 Grm. während einer Viertelstunde aufgelöst.

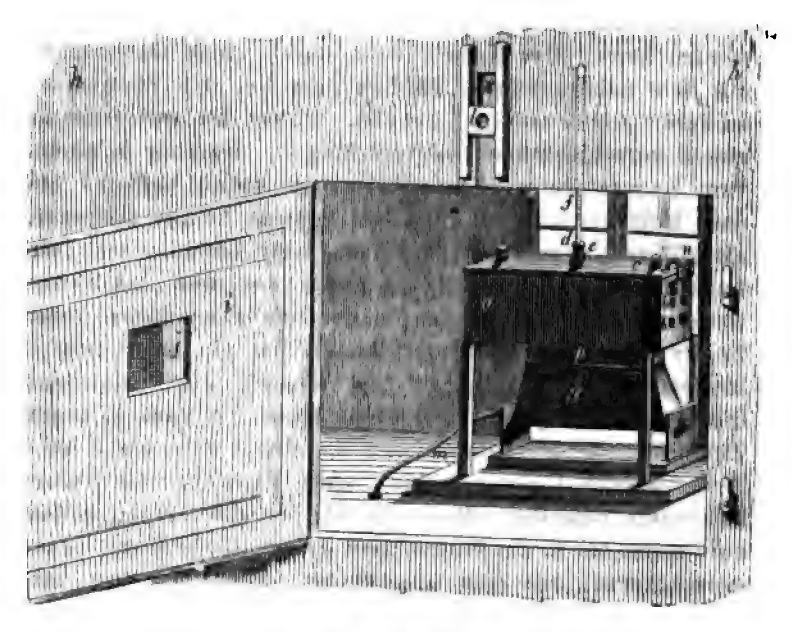
Kohlensaurer Baryt wird bei Weissgluth durch Austreiben der Kohlensäure in Baryt verwandelt; dadurch entsteht der Gewichtsverlust im Anfang. Der Baryt mit Platin und Luft in Berührung bewirkt bei Weissgluth auf ähnliche Weise wie das Kali die Oxydation des Platins; es bildet sich dabei eine krystallinische Verbindung von Baryt mit Platinoxyd, die durch den aufgenommenen Sauerstoff die Gewichtszunahme beim Fortsetzten des Erhitzens bewirkte.

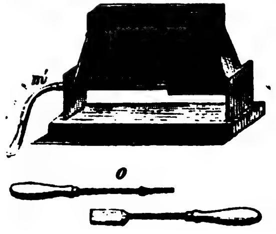
Um das Verhalten des Baryts zum Platin genauer zu untersuchen, wurde Platinmohr mit Baryt beim Zutritt der Luft geschmolzen. Ersterer löste sich im Baryt und wurde durch Salzsäure in Platinchlorid verwandelt. Geglühte Thonerde, geglühtes Chromoxyd, geglühtes Eisenoxyd und Quarz lösen sich mit der grössten Leichtigkeit und unter Wärmeentwickelung im weissglühenden Baryt. Beim Erkalten scheiden sich meist prismatische Krystalle auf der Oberfläche aus; ob diese von der Barytverbindung oder nur vom geschmolzenen Baryt herrühren, ist nicht untersucht worden; das erstere ist jedoch wahrscheinlich, weil geschmolzener Baryt unter denselben Umständen nicht dieselbe Erscheinung darbot. In Salzsäure sind diese Verbindungen leicht löslich, im Wasser ist, wie schon angeführt, Thonerde-Baryt ein wenig löslich. Die Löslichkeit der anderen Verbindungen in Wasser ist nicht untersucht.

Magnesia und Thonerde zeigten sich bei Weissgluth vollständig feuerbeständig.

12.
Metallbad.

Da beim Erhitzen von in Glasröhren eingeschlossenen Substanzen leicht ein Zerplatzen der Röhren eintreten und dem Beobachter gefährlich werden kann, so musste ich von dem Erhitzen der Röhren im flüssigen Oele abstehen, und wandte zum Erhitzen einen Apparat von folgender Construction an.





Durch einen viereckigen Kasten *a* von Schmiedeeisen von 320 Mm. Länge, 110 Mm. Breite und 130 Mm. Höhe waren vier Stücke von Flintenläufen *b* von 20 Mm. Durch-

[redacted]

messer der Länge nach durch den Kasten gelegt, in den Wandungen desselben wurden sie dicht eingepasst und mit Messingloth eingelöthet. In dem Kasten befindet sich eine Legirung von gleichen Theilen Zinn und Blei, die bei 180° schmilzt. Der Kasten ist durch einen Deckel c verschlossen, in dessen Mitte in einem Loch e durch einen Kork ein unten zugeschmolzenes Glasrohr d, das bis beinahe auf den Boden des Kastens reicht, befestigt ist; in dieses Glasrohr wird, durch einen Kork ein Thermometer f hineingesteckt, an dem die Scala von 100 bis 350° beobachtet werden kann. Der Kasten wird durch einen Gasbrenner mit dem Schornstein p, ähnlich dem bei den Elementaranalysen angewendeten, geheizt. Dieser Apparat steht in einem verschlossenen Holzverschlag h, der sich in einem vom Laboratorium abgesonderten Häuschen befindet. In dem Holzverschlag ist, um den Apparat herauszunehmen, eine Thür i angebracht, und in dieser befindet sich ein Loch mit einem Schieber j, durch das man das Feuer, wenn es ausgegangen ist, ohne Gefahr anzünden kann. In der Wand des Holzverschlages h ist ein Ausschnitt k, in dem sich dickes Spiegelglas befindet, durch das man die Temperatur genau beobachten kann; bei ganz genauen Temperaturbestimmungen wird in einem Schieber l eine Brücke'sche Lupe (Galilei'sches Fernrohr mit kurzer Sehweite) befestigt. Wenn Röhren erhitzt werden sollen, so werden sie in die Flintenläufe gelegt, diese durch Korke verschlossen, das Gas angezündet, der Verschlag verschlossen, die Temperatur beobachtet und durch einen Hahn, der sich ausserhalb des Verschlages befindet, der Gasstrom regulirt. Zerspringen die Röhren, so geht das Gas in der Richtung der Flintenläufe gegen die Wände des Verschlages, ohne im Mindesten dem Beobachter schaden zu können.

Die Temperatur in den Flintenläufen und die Temperatur, welche das Thermometer im Glasrohr zeigte, war bei andauerndem Heitzen nach angestellten Versuchen höchstens nur einen halben Grad verschieden.

g' ist der Gasbrenner, g im Aufriss, p ein doppeltes

Netz und *o* sind Handhaben, durch die man entweder den Deckel oder den Kasten leicht hinwegnehmen kann, wenn man sie durch die Henkel *n* hineinsteckt.

LX.
Natron-Kalk-Borat von Peru (Tinkalzit, Hayesin).

Das von Hayes 1846 analysirte und nach ihm Hayesin benannte Mineral (Hydroborocalcit oder Kalkborat) findet seit der Industrieausstellung zu London 1851 technische Verwendung; es wird nämlich als Ersatzmittel des Borax bei der Thonwaarenfabrikation, sowie zur Darstellung der Borsäure und des Borax verwendet.

Das Mineral ist schon öfters Gegenstand von Untersuchungen gewesen, und wir verweisen unter anderen auf die Mittheilungen von Dick (dies. Journ. LIX, 504), Bechi (dies. Journ. LXI, 438), Haw (dies. Journ. LXXIII, 382), sowie auf die von Kletzinsky gemachten Angaben, der sein Material von der Westküste Afrikas erhielt, und unter dem Namen Tinkalzit beschrieb. Phipson veröffentlicht (*Compt. rend. t. LII*, 407) eine neue Analyse, die er mit Proben aus Peru gemacht hat.

Das Mineral findet sich in Form von Knollen, welche die Eingebornen *tiza* nennen. Diese Knollen, von der Grösse einer Nuss bis zu der einer Kartoffel, sind ziemlich zerbrechlich, im Innern bestehen sie aus krystallinischen stark glänzenden Nadeln; sie enthalten öfters kleine Krystalle von Gyps, die weiss, manchmal auch röthlich gefärbt sind. Das Ganze ist mit Kochsalz imprägnirt, wie man schon durch den Geschmack erkennen kann. Wasser löst daraus leicht Borax und Kochsalz auf, Säuren lösen das ganze Mineral unter Zurücklassung von ein wenig feinem Sand, der thierische Ueberreste enthält etc.

Die Dichte des Minerals ist 1,93 (nach Kletzinsky 1,9212, nach Ulex zeigen die glänzenden Fasern des Innern das spec. Gew. 1,8).

Der Verf. fand die Zusammensetzung:

	Tinkalzit v. Amerika. Phipson.	Tinkalzit v. Afrika. Kletzinsky.
Wasser	34,00	37,40
Natron	11,95	10,13
Kalk	14,45	14,02
Borsäure	34,71	36,91
Chlor	1,34	1,33
Schwefelsäure	1,10	0,50
Kieselsäure	0,60	—
Sand	2,00	—
Phosphorsäure	Spuren	—
Thonerde	—	—
Magnesia	—	—
	100,15	100,00

Bei Vernachlässigung der Beimischungen des Minerals ergiebt sich für den Tinkalzit die Formel:

$$(NaO,2BO_3 + 10HO) + 2(CaO,BO_3 + 2HO) + 2HO.$$

Die Gegenwart anderer Stoffe lässt vermuthen, dass das Mineral sich aus Mineralquellen abgesetzt habe; da das doppelt-borsaure Natron seine 10 Aeq. Wasser enthält, und da ferner in dem in Säuren unlöslichen Rückstand Infusorien vorhanden sind, so muss die Temperatur dieser Quellen unter 55° C. gewesen sein.

Wegen seiner Zusammmensetzung, ungefähr 60 p.C. Borax, 25 p.C. borsauren Kalk, 2½ p.C. Kochsalz und 35 p.C. HO, eignet er sich sehr gut als Ersatzmittel des Borax bei metallurgischen Arbeiten.

Zur Gewinnung der Borsäure braucht das Mineral nur mit verdünnter Salzsäure erwärmt zu werden, es krystallisirt alsdann aus dem Filtrat die Borsäure aus.

Auch Salvétat (*Compt. rend. t. LII, p.* 536) hat Proben des peruanischen Tinkalzit von verschiedener Reinheit untersucht, wie er an die Porcellanmanufactur zu Sèvres geliefert wird. Die Analysen, welche schon 1857 gemacht wurden, gaben folgende Resultate:

	I.	II.	III.
Wasser	41,25	45,50	35,00
Borsäure	12,11	30,18	34,74
Kalk	16,32	11,00	15,78
Natron	8,95	7,24	8,33
Schwefelsäure	10,66	1,72	0,34
Chlor	2,71	1,73	0,49
Dem Chlor entsprech. Natrium	1,50	1,13	0,32
Erdige Beimischungen	8,00	2,50	2,90
Jodüre und Bromüre.			

Seit dieser Zeit fand Salvétat in den Knollen dieses Doppelborates sehr deutliche aber unregelmässig vertheilte Mengen von salpetersaurem Natron.

Sowohl diese Analysen als die von Lecanu (*Compt. rend. t. XXXVI, p.* 580) mitgetheilten zeigen, dass reiner und krystallisirter borsaurer Kalk sich oft zusammen in demselben Lager findet mit Natron-Kalk-Borat, Quarz, Glauberit, Sulfaten, Chlorüren und Nitraten. Die Analyse III. repräsentirt das Doppelborat fast im Zustande der Reinheit und stimmt mit den von Phipson und Kletzinsky gemachten Angaben ziemlich überein.

Salvétat benutzt das natürliche Natron-Kalk-Borat seit einigen Jahren in der Manufactur zu Sèvres, indem er durch einfaches Auslesen die reinen Stücke trennt und den ausgelesenen Rückstand zu dem braunen Email verwendet.

Die Emailmischung enthält:

Pegmatit von St. Yrieux	1000
Mennige	1500
Natron-Kalk-Borat	500

Dieser werden die gebräuchlichen färbenden Oxyde zugesetzt, dann die Mischung geschmolzen, in Wasser gegossen und mit warmem Wasser gewaschen, wodurch die nicht mit Kieselsäure verbindbaren Salze, die sich wie Glasgalle ausgeschieden haben, entfernt werden.

LXI.

Theoretische Erläuterungen zu den homologen Reihen.

Von

E. Bacaloglo.

Diese Reihen besitzen bekanntlich eine grosse Wichtigkeit für die organische Chemie, obgleich eine allgemeine Durchführung derselben weder bewerkstelligt ist, noch in naher Aussicht steht, indem wir nicht einmal Grund haben anzunehmen, dass sämmtliche organische Körper nur homologen Reihen angehören müssen. Diese letzteren erhalten ihre Bedeutung hauptsächlich durch die Analogien der Umsetzungen und die Regelmässigkeiten in den Differenzen der Eigenschaften, namentlich der Siedepunkte, zu deren Erkenntniss H. Kopp's Arbeiten am meisten beigetragen haben. Diese Analogien lassen sich auch theoretisch und a priori aufstellen, ja noch mehr, es lassen sich auch die kleinen Abweichungen, welche dieselben stets begleiten, voraussehen; es ist nur dazu nöthig, dass man von den gewöhnlichen chemischen Begriffen auf etwas mehr physikalische und mechanische sich erhebt, auch ist eine Anwendung der mathematischen Methoden und der Theorie der Functionen unumgänglich zu dem Erreichen dieses Zieles.

Man denke sich irgend ein Glied einer solchen homologen Reihe, z. B. den Körper $C_\alpha H_\beta O_\gamma$. Die Existenz desselben wird offenbar durch das Gleichgewicht der darin vorhandenen wirksamen Kräfte, der elektrischen, Wärmekräfte, Molekularkräfte u. s. w., bedingt. Die Natur, die Eigenschaften jenes Körpers sind gleichfalls abhängig von der qualitativen und quantitativen Beschaffenheit jener Kräfte, sie sind Functionen derselben. Allein diese Gesammtkräfte sind nur als die nach bestimmten Gesetzen abgeleiteten Resultirenden der Kräfte zu betrachten, welche in den einzelnen Elementen C, H, O wirken und sich in

dem Körper $C_\alpha H_\beta O_\gamma$ mehr oder weniger geltend machen, je nach der Anzahl der Aequivalente jener Elemente, aus welchen dieser letztere besteht. Bezeichnen wir also mit a, b, c die durch diese Kräfte bedingten *Molekularzustände* jedes einzelnen Elementes C, H, O, mit U irgend eine Eigenschaft des Körpers $C_\alpha H_\beta O_\gamma$, mit F eine beliebige Function, so drücken wir durch die Gleichung

(1) $$U = F(a, \alpha; b, \beta; c, \gamma)$$

aus, dass die Eigenschaft des Körpers $C_\alpha H_\beta O_\gamma$ eine Function d. i. abhängig ist von den Molekularkräften oder den Molekularzuständen a, b, c der Elemente C, H, O sowohl, als auch von der Anzahl α, β, γ der Aequivalente, aus welchen jener Körper besteht. Die Function F oder der Ausdruck für die Eigenschaft U kann ausser den darin vorkommenden noch constante und andere Grössen enthalten, welche sich auf Temperatur, Druck und sonstige Verhältnisse beziehen.

Für einen zweiten Körper $C_{\alpha+\Delta\alpha}H_{\beta+\Delta\beta}O_\gamma$, welcher von dem ersteren nur durch die Anzahl $\alpha + \Delta\alpha$, $\beta + \Delta\beta$ der Aequivalente Kohlenstoff und Wasserstoff sich unterscheidet, welcher also $\Delta\alpha$ Aeq. Kohlenstoff und $\Delta\beta$ Aeq. Wasserstoff mehr oder weniger enthält, je nachdem $\Delta\alpha$ und $\Delta\beta$ positiv oder negativ ist, wird offenbar die entsprechende Eigenschaft einen anderen Werth U_1 haben, da dieselbe nicht mehr eine Function der Zahlen α und β, sondern der Zahlen $\alpha + \Delta\alpha$ und $\beta + \Delta\beta$, ist. Es wird also

(2) $$U_1 = F(a, \alpha + \Delta\alpha; b, \beta + \Delta\beta; c, \gamma).$$

Es handelt sich nun darum, den Zusammenhang zwischen U und U_1, d. i. das Gesetz zu ermitteln, nach welchem die Eigenschaft U des Körpers $C_\alpha H_\beta O_\gamma$ beim Hinzutreten einer gewissen Anzahl Aequivalente Kohlenstoff und Wasserstoff modificirt wird, was im ersten Augenblicke, wegen der unbekannten Form der Function F, unausführbar erscheinen würde. Indessen giebt die mathematische Analysis die Mittel an die Hand, selbst für Functionen von unbekannter Form, die Aenderungen anzugeben, welche dieselben erleiden, wenn man die Grössen, von welchen jene Functionen abhängen, nach einem bestimmten Gesetze variiren lässt; die zur Auflösung die-

ser Aufgabe dienende mathematische Formel heisst die Taylor'sche Formel und ist auf eine oder auch auf mehrere Variabeln anwendbar. Da beim Uebergange von einem homologen zu einem anderen derselben Reihe gehörenden Körper, dieselben Elemente beibehalten werden und nur die Anzahl der Aequivalente Kohlenstoff und Wasserstoff geändert wird, so sind in unserer Function (1) die Grössen a, b, c und γ als Constanten, dagegen α und β als die einzigen Veränderlichen zu betrachten. Man kann demnach, mit Weglassung der constanten Grössen, schreiben:

$$U = F(\alpha, \beta),$$
$$U_1 = F(\alpha + \Delta\alpha, \beta + \Delta\beta),$$

und die Eigenschaft U_1 lässt sich mit Hülfe des Taylor'schen Lehrsatzes folgendermaassen ausdrücken:

$$F(\alpha + \Delta\alpha, \beta + \Delta\beta) = F(\alpha, \beta) + \Delta\alpha \frac{dF(\alpha, \beta)}{d\alpha} + \Delta\beta \frac{dF(\alpha, \beta)}{d\beta}$$
$$+ \frac{\Delta\alpha^2}{2} \frac{d^2F(\alpha, \beta)}{d\alpha^2} + \Delta\alpha\Delta\beta \frac{d^2F(\alpha, \beta)}{d\alpha d\beta} + \frac{\Delta\beta^2}{2} \frac{d^2F(\alpha, \beta)}{d\beta^2} + \text{etc.}$$

oder auch:

$$(3) \quad U_1 = U + \Delta\alpha \frac{dU}{d\alpha} + \Delta\beta \frac{dU}{d\beta} + \frac{\Delta\alpha^2}{2} \frac{d^2U}{d\alpha^2} + \Delta\alpha\Delta\beta \frac{d^2U}{d\alpha d\beta} + \frac{\Delta\beta^2}{2} \frac{d^2U}{d\beta^2} + \text{etc.}$$

Für die homologen Körper ist $\Delta\alpha = \Delta\beta$. Vergleichen wir z. B. die beiden Körper:

$$C_8H_{10}O_2, \; C_{10}H_{12}O_2,$$

so ist für den ersten: $\alpha = 8$, $\beta = 10$,

und für den zweiten: $\alpha + \Delta\alpha = 10$, $\beta + \Delta\beta = 12$:

also:

$$\Delta\alpha = 10 - 8 = 2, \; \Delta\beta = 12 - 10 = 2.$$

Bezeichnen wir also kurzweg mit Δ die hinzugetretene Anzahl Aequivalente Kohlenstoff und Wasserstoff, so reducirt sich obige Formel (3) auf folgende:

$$(4) \quad U_1 = U + \Delta\left(\frac{dU}{d\alpha} + \frac{dU}{d\beta}\right) + \frac{\Delta^2}{2}\left(\frac{d^2U}{d\alpha^2} + \frac{2d^2U}{d\alpha d\beta} + \frac{d^2U}{d\beta^2}\right)$$
$$+ \frac{\Delta^3}{6}\left(\frac{d^3U}{d\alpha^3} + \frac{3d^3U}{d\alpha^2 d\alpha} + \frac{3d^3U}{d\alpha d\beta^2} + \frac{d^3U}{d\beta^3}\right) + \text{etc.}$$

oder auch, wenn D die Differenz dieser Eigenschaft in beiden Körpern bezeichnet:

(5) $D = U_1 - U = \Delta\left(\frac{dU}{d\alpha} + \frac{dU}{d\beta}\right) + \frac{\Delta^2}{2}\left(\frac{d^2U}{d\alpha^2} + \frac{2d^2U}{d\alpha d\beta} + \frac{d^2U}{d\beta^2}\right) + \text{etc.}$

In diesen Formeln heissen die Coëfficienten:

$$\frac{dU}{d\alpha}, \frac{dU}{d\beta}, \ldots \frac{d^2U}{d\alpha^2}, \ldots \frac{d^3U}{d\alpha^3}, \ldots,$$

welche die Potenzen von Δ multipliciren, die *partiellen Differentialquotienten* der Function U, und sind, je nach ihrem Exponenten, von der ersten, zweiten, dritten u. s. w. Ordnung. Die ersten Differentialquotienten $\frac{dU}{d\alpha}$, $\frac{dU}{d\beta}$, welche die erste Potenz von Δ multipliciren, drücken, wie die Differentialrechnung lehrt, die Geschwindigkeit aus, mit welcher die Eigenschaft U, beim allmählichen Uebergang des Körpers $C_\alpha H_\beta O_\gamma$ in den Körper $C_{\alpha+\Delta\alpha}H_{\beta+\Delta\beta}O_\gamma$, sich ändern würde, sie messen die Quantität der Variation und können in diesem Falle als constant angesehen werden. Alsdann reduciren sich die zweiten und höheren Differentialquotienten von U auf Null, da die Variationen oder Incremente von constanten Grössen Null sind, und sämmtliche Glieder der Gleichung (5), mit Ausnahme der beiden ersten, verschwinden. Es ist demnach

(6) $$D = U_1 - U = \Delta\left(\frac{dU}{d\alpha} + \frac{dU}{d\beta}\right)$$

oder, wenn man

(7) $$\frac{dU}{d\alpha} + \frac{dU}{d\beta} = \text{einer Constanten } k$$

setzt:

(8) $$D = U_1 - U = k\Delta.$$

Aus dieser Formel folgt unmittelbar, dass die Differenzen D der Eigenschaften U_1 und U zweier homologen Körper, $C_{\alpha+\Delta\alpha}H_{\beta+\Delta\beta}O_\gamma$ und $C_\alpha H_\beta O_\gamma$, proportional sind der Differenz Δ ihrer chemischen Zusammensetzung.

Das vollständige Gesetz der Variation der Eigenschaften homologer Körper wird indessen durch (5), oder auch, wenn s die Summe sämmtlicher Glieder, welche die höheren Potenzen von Δ enthalten, bezeichnet, durch folgende Formel:

(9) $$D = U_1 - U = k\Delta + s$$

ausgedrückt, und man erkennt hieraus, dass, streng ge-



Eine wichtige Bemerku
(8) oder (9) ist folgende. F
mologen Körpern, z. B. für

Bromäthyle
Brompropyl
Brombutyle

ist der Factor k, mag er al
lich betrachtet werden, im
mit dem Factor, welcher de
spricht. Denn es ist leicht
chende Eigenschaft V eine
eine Function Φ ist der I
der Anzahl α, β, γ der darin

V = Φ(a,

welche schon desshalb vor
schieden ist, weil darin nic
des Sauerstoffes c, sondern
denen Broms e vorkommt.
die Differentialquotienten d
auf die Grössen α und β

$$\frac{dV}{d\alpha}, \frac{d}{d}$$

im Allgemeinen andere W
früher betrachteten Differe

oder auch durch

(10) $$D' = V_1 - V = k'\Delta + s';$$

woraus erhellt, dass auch in dieser Reihe die Differenzen der Eigenschaften denen der chemischen Zusammensetzung nahezu proportional, nicht aber auch mit den der vorigen Reihe entsprechenden Eigenschaftsdifferenzen identisch sind, indem der Proportionalitätsmodulus

$$k' \text{ oder } \frac{dV}{d\alpha} + \frac{dV}{d\beta}$$

in (10) verschieden ist von dem in (9) enthaltenen

$$k \text{ oder } \frac{dU}{d\alpha} + \frac{dU}{d\beta}.$$

Die Divergenzen, welche sich in Kopp's Zusammenstellungen bei verschiedenen Reihen zeigen, finden hierin ihre theoretische und physikalische Erklärung, und es bedarf keiner künstlichen Mittel zur Durchführung der gleichförmigen Regelmässigkeiten für sämmtliche homologe Reihen, indem jene Abweichungen als eine naturgemässe Erscheinung sich herausstellen.

Sich auf die Annahme stützend, dass die Differenzen der Eigenschaften homologer Körper für sämmtliche homologe Reihen dieselben sein müssen, hat man das Gesetz als ein allgemeines betrachtet, dass für jedes Aequivalent Brom, welches an die Stelle eines Aequivalentes Chlor in eine chemische Verbindung eintritt, der Siedepunkt dieser letzteren um ungefähr 32° erhöht wird, und daraus glaubte man schliessen zu dürfen, dass die Chlor- und Bromverbindungen des Kiesels als $SiCl_3$ und $SiBr_3$ zu schreiben seien, da die Differenz der Siedepunkte $= 153° - 59° = 94° = 3 \times 31{,}3°$ ist, und jene Zusammensetzung den Chlor- und Bromverbindungen des Phosphors PCl_3 und PBr_3 entspricht, deren Siedepunkte ebenfalls um $175° - 78° = 97° = 3 \times 32{,}3°$ verschieden sind. Man sah sich indessen später veranlasst, namentlich durch gewisse Anomalien, welche sich bei den entsprechenden Titanverbindungen zeigten, jene Schlüsse in Bezug auf die Constitution der Kieselverbindungen als unrichtig aufzugeben.

Aus dem im Vorigen Mitgetheilten in Bezug auf die Abweichungen der Differenzen bei den verschiedenen Reihen analoger Körper ergiebt sich, dass man ebensowenig berechtigt ist, die aus den Analogien zwischen Kiesel- und Phosphorverbindungen als auch die aus den Abweichungen der ersteren von den entsprechenden Titanverbindungen gezogenen Schlüsse als begründet zu betrachten (vergl. diess. Journ. LXVIII, 253 u. 444), da nach dem Vorhergesagten die Proportionalitätsmoduli und in Folge dessen auch die Differenzen der Siedepunkte keineswegs identisch sein müssen für diese drei verschiedenen Reihen von Körpern; die Identität jener Differenzen ist jedoch nicht ausgeschlossen und keineswegs für unmöglich zu halten, nur wäre dieselbe, wo sie vorkommt, als zufällig anzusehen.

Die hier auseinandergesetzten Betrachtungen beruhen, wie man gesehen hat, auf gewissen für die Chemie neuen Methoden und Principien, welche auch anderweitige Anwendungen gestatten und mit der Zeit vielleicht zu einer mechanischen Theorie der Chemie führen werden. Diese Principien werde ich, so weit der jetzige Stand dieser Wissenschaft eine Anwendung des höheren mathematischen Calcüls gestattet und es mir gelungen ist, diess zu thun, in der nächsten Zeit ausführlicher entwickeln.

LXII.

Ueber Isopren und Kautschin.

Die Resultate, welche Gr. Williams bei seiner Arbeit über die Destillationsproducte des Kautschuks erhalten, deuteten wir früher (s. dies. Journ. LXXXIII, 188) in einer Notiz an. Hier geben wir sie etwas ausführlicher.

Die Producte der trocknen Destillation des Kautschuks sind von mehreren Chemikern studirt worden. Der erste, welcher diesem Gegenstande seine Aufmerksamkeit zuge-

wendet hatte, scheint Gregory gewesen zu sein. In seinem „*Handbook of Organic Chemistry*“ sagt er p. 346: „Wenn Kautschuk der Hitze ausgesetzt wird, so schmilzt er zuerst und giebt ein Destillat von einer Mischung verschiedener ölartiger Flüssigkeiten, die alle, wie das Kautschuk selbst, Kohlenwasserstoffe sind. Einige dieser Oele sieden bei 32° C., andere bei 360° C. und bei intermediären Temperaturen. Der Verf. fand, dass ein wohl rectificirtes Oel, welches bei 33° C. siedet und die Zusammensetzung des ölbildenden Gases hat, bei der Behandlung mit Schwefelsäure ein Oel giebt, das bei 220° C. siedete und die ursprüngliche Zusammensetzung besass. Aber die meisten dieser Oele haben die Zusammensetzung des Terpentinöls C_5H_4 oder $C_{10}H_8$. Eines derselben, Kautschin genannt, giebt mit Chlor ein Oel, $C_{10}H_8 + Cl$.“ Bouchardat (Ann. der Chem. u. Pharm. XXVII, 30) fand unter den Destillationsproducten des Kautschuks Verbindungen von der Zusammensetzung des ölbildenden Gases und Eupion, aber keine Körper von der Zusammensetzung $n(C_5H_4)$, während Himly (ibid. p. 40) Körper von der letzteren Formel und keine Verbindungen von der Zusammensetzung des ölbildenden Gases erhielt.

Diese einander so widersprechenden Angaben würden fast zu dem Gedanken führen, dass Kautschuk wie das Ricinusöl je nach der angewandten Temperatur verschiedene Destillationsproducte liefert, und in diesem Falle müsste die Destillation in einem sorgsam geleiteten Versuche Körper geben, deren Zusammensetzung sowohl der des ölbildenden Gases, als auch der des Terpentinöls gleich wäre. Dieses ist jedoch nach den Versuchen des Verf. nicht der Fall.

Die Destillation des Kautschuks wurde in einer eisernen Retorte bei der möglichst niedrigsten Temperatur ausgeführt und unterbrochen, bevor der grössere Theil des letzten Oeles, des Heveën, übergegangen war. Das rohe Destillat, welches Spuren flüchtiger Basen, entstanden aus der geringen Menge des im Kautschuk enthaltenen Caseïns, enthielt, wurde mit verdünnter Schwefelsäure geschüttelt, darauf mit Wasser gewaschen und schliesslich

durch Digestion mit Kalihydrat getrocknet. Die so gereinigte Flüssigkeit wurde alsdann durch fractionirte Destillation in zwei Antheile getrennt, der eine zwischen 37—40° C. siedend, der andere zwischen 170—180° C.

Das Destillat, welches den niedrigen Siedepunkt von 37—40° zeigte, gab bei erneuter Destillation den schwankenden Siedepunkt von 36—40°. Die Veränderlichkeit rührte, wie es sich herausstellte, davon her, dass die Verbindung leicht Sauerstoff aus der Luft anzieht, da bei sorgfältiger Rectification mit Natrium der Siedepunkt constant zwischen 37—38° lag.

Den so erhaltenen Kohlenwasserstoff, welcher ebenfalls bei der Destillation von Guttapercha entsteht, nennt der Verf. *Isopren* und giebt ihm die Formel $C_{10}H_8$.

Fünf Elementaranalysen sowohl der aus Kautschuk als auch der aus Guttapercha erhaltenen Flüssigkeit gaben im Mittel:

			Berechnet.	
Kohlenstoff	88,0	C_{10}	60	88,2
Wasserstoff	12,1	H_8	8	11,8
			68	100,0

Diese Zahlen entsprechen der Formel $n(C_5H_4)$.

Zur Ermittelung des Werthes n wurden 5 Bestimmungen der Dampfdichte ausgeführt, welche im Mittel die Zahl 2,44 gaben. Die Rechnung verlangt für die Formel $C_{10}H_8$ die Zahl 2,3493 bei einer Condensation auf 4 Vol.

Das spec. Gew. des Isoprens wurde bei 20° C. zu 0,6823 gefunden. Wenn Isopren in einer theilweise gefüllten Flasche einige Monate aufbewahrt wird, verliert es allmählich seine Dünnflüssigkeit und erlangt gleichzeitig stark bleichende Eigenschaften. Es entfärbt die Indigschwefelsäure, und verwandelt beim Erwärmen Schwefelblei in schwefelsaures Bleioxyd. Es ist in der That ozonisirt.

Die auffälligste Erscheinung zeigt das ozonisirte Isopren, wenn man es der Destillation unterwirft. Wird die Temperatur so niedrig gehalten, als zur Verflüchtigung

des unveränderten Antheils nöthig ist, so verdickt sich die Flüssigkeit allmählich, worauf das Ozon plötzlich energisch zu wirken beginnt. Dampfwolken erheben sich, begleitet von einem intensiv scharfen Geruch, und der Inhalt der Retorte verwandelt sich im nämlichen Augenblick zu einer reinweissen, schwammigen, elastischen Masse, welche, wenn vorsichtig bereitet, nur schwache Tendenz an den Fingern zu haften besitzt. Im reinen Zustande ist die Substanz opak, der Luft ausgesetzt oder in der Wärme wird sie durchsichtig, zuerst an den Ecken, darauf durch die ganze Masse. Beim Verbrennen stösst sie den dem Kautschin selbst so charakteristischen Geruch aus. Die Darstellung ist nicht leicht, da die Substanz durch zu starze Hitze leicht zersetzt wird und bei zu schwacher Hitze hartnäckig einen Theil unveränderten Kohlenwasserstoffes zurückhält. Doch zeigt die mit Sorgfalt bereitete Substanz, dass sie eine bestimmte feste Verbindung ist. Die Verbrennung gab folgende Zahlen:

	Gefunden.		Berechnet.	
Kohlenstoff	78,8	C_{10}	60	78,95
Wasserstoff	10,7	H_8	8	10,52
Sauerstoff	10,5	O	8	10,53
	100,0		76	100,00

Die Verbindung ist also $C_{10}H_8O$.

Das wahre Atomgewicht der Verbindung konnte nicht ermittelt werden, da sie nicht ohne Zersetzung flüchtig ist und keine Verbindung mit anderen Körpern eingeht, woraus ein entscheidender Schluss gemacht werden könnte.

Das Destillat, dessen Siedepunkt zwischen 170—180° lag, bestätigte vollständig die Angabe von Himly über das *Kautschin*. Drei Analysen von Kautschin, erhalten sowohl aus Kautschuk wie aus Guttapercha gaben im Mittel die Zahlen:

	Gefunden.		Berechnet.	
Kohlenstoff	88,1	C_{20}	120	88,2
Wasserstoff	11,9	H_{16}	16	11,8
			136	100,0

Die Dampfdichtebestimmung nach Gay-Lussac's Methode gab die Zahl 4,647, während die Rechnung bei einer Condensation auf 4 Vol. zu dem Werthe 4,6986 führt.

Vergleichende Versuche über die Einwirkung von Brom auf Kautschin und Terpentinöl zeigten ebenfalls die Identität in ihrer Zusammensetzung.

Die Terebene zeigen nämlich die sonderbare Eigenschaft, dass 1 Atom (4 Dampfvolum) derselben stets 4 At. Brom zur Erzeugung einer farblosen Flüssigkeit erfordert. Das zu den Versuchen dienende Terpentinöl und Kautschin wurde mit Alkohol verdünnt, so dass die resultirende Flüssigkeit genau 10 p.C. des Kohlenwasserstoffes enthielt. Das angewandte Brom befand sich in wässriger Lösung; 20 C.C. derselben 0,2527 Grm. Brom enthaltend. 20 C.C. der Bromlösung wurden in eine grosse verschliessbare Flasche übergeführt, darauf der verdünnte Kohlenwasserstoff allmählich und unter Umschütteln aus einem Schüster'schen Alkalimeter, das eine gewogene Menge desselben enthielt, hinzugesetzt bis die gemischte Flüssigkeit vollkommen farblos wurde. Das Alkalimeter zeigte alsdann durch den Gewichtsverlust die gebrauchte Menge des Kohlenwasserstoffes an. In 4 Versuchen mit Kautschin und Terpentinöl gaben die Mittelwerthe:

Terpentinöl.	Kautschin.
0,1074,	0,1091,

woraus die Isomerie beider Körper hervorgeht.

Derselbe Versuch wurde auch mit Isopren angestellt, doch führte er nicht zu dem gewünschten Resultat, weil sich ein Theil des Isoprens beim Mischen mit Bromwasser verflüchtigt. Das Isopren verbindet sich mit Brom, selbst bei starker Verdünnung explosivartig. Die leicht bewegliche Bromverbindung wird durch einen Ueberschuss von Kalihydrat fast völlig zur schwarzen Masse zersetzt und giebt bei darauf folgender Destillation eine Flüssigkeit von dem Geruche, welchen unter ähnlicher Behandlung die höheren Isomeren des ölbildenden Gases besitzen.

Das Destillat enthält ausserdem eine Substanz, welche auf die Augen in hohem Grade reizend wirkte.

Nach Gerhardt gehört das Terpentinöl zur Cymenreihe, und Deville hat festgestellt, dass das Terpentinöl beim Durchleiten mit Kohlensäure durch eine zur dunkeln Rothgluth erhitzte Röhre ein Oel $C_{20}H_{14}$, Kohlenoxyd

Wasser und empyreumatische Producte liefert. Sieht man von den letzteren ab, so erklärt sich der Vorgang durch die Gleichung:

$$C_{20}H_{16} + CO_2 = C_{20}H_{14} + 2HO + 2CO.$$

4 Vol.	4 Vol.	4 Vol.	4 Vol.	4 Vol.
Terpentiöl.	Kohlens.	Cymol.	Wasser.	Kohlenoxyd.

Einige Versuche, welche der Verf. vor schon geraumer Zeit mit Terpentinöl angestellt hatte, leiteten ihn auf die Idee, dasselbe durch abwechselnde Behandlung mit Brom und einem stark elektropositiven Metall in Cymol oder einen demselben isomeren Körper zu verwandeln. Die gleichen Reactionen, welche das Terpentinöl und Kautschin in gewissen Fällen besitzen, machten es wahrscheinlich, dass das letztere bei ähnlicher Behandlung einen ähnlichen Körper geben würde. Der Versuch hat diese Annahme vollständig bestätigt.

Wird zu einem Gemisch von Brom und Wasser in einer Stöpselflasche allmählich und unter Umschütteln Kautschin hinzugefügt, so bildet sich unter erheblicher Temperaturerhöhung ein schweres, zu Boden sinkendes, anfänglich roth, später farblos werdendes Oel, welches nach dem Erkalten harzartige Consistenz annimmt. Seine Charaktere bieten keine Garantie für Reinheit dar. Gleichzeitig bildet sich auch Bromwasserstoffsäure, was anzeigt, dass, während ein Theil Brom sich mit dem Kautschin vereinigt, ein anderer Antheil den Wasserstoff partiell ersetzt.

Wird Terpentinöl unter denselben Umständen behandelt und das erhaltene Oel mit alkoholischer Kalilösung gereinigt, so resultirt die Verbindung $C_{20}H_{15}Br, 2Br, 2HO$.

Diesen Vorgang erklärt die Gleichung:

$$C_{20}H_{16} + 4Br + 2HO = C_{20}H_{15}Br, 2Br, 2HO + HBr.$$

Hiernach bildet sich von je 4 Aeq. Brom 1 Aeq. Bromwasserstoff, und in einem mit 33,2 Th. Brom ausgeführten Versuche wurden wirklich 8,2 Th Bromwasserstoff aufgefunden.

Die aus dem Kautschin nach der oben beschriebenen Methode dargestellte Bromverbindung entwickelt beim Erhitzen Ströme von Bromwasserstoff, und ein Oel destillirt



absetzte.

Kautschin und Terp
Behandlung ganz gleich;
der erhaltene Kohlenwasse
Geruch besitzt, von welc
mag.

Drei Analysen des Ko
Terpentinöl und Kautschin
von einander abweichende

	Gefund
Kohlenstoff	89,4
Wasserstoff	10,4

Diese Zahlen leiten zu
mehr noch die Dichtigkeit
0,8664 bei 20° gefunden, wa
über das spec. Gew. des
übereinstimmt.

Eine Gleichung für die
lässt sich nicht gut geben,
secundärer Producte auftre
vor oder nach der Behandlu
destillirt, so erleidet man e
und die Retorte enthält
welche ⅓ ihres Raumes ein

Kautschin, wohl nicht mehr als ein Zehntel des unter 200° siedenden Destillates. Es kocht nur wenig unter 300° C., die erhaltene Menge war indessen zu gering, um eine Bestimmung des Siedepunktes auszuführen. Eine Analyse gab die Werthe:

	Gefunden.		Berechnet.	
Kohlenstoff	89,7	C_{20}	120	89,6
Wasserstoff	10,1	H_{14}	14	10,0
			134	100,0

Die krystallinische Substanz wurde nur in äusserst geringer Menge erhalten. Es ist wohl denkbar, dass sie das Radical Thymyl sein mag, gebildet aus seinem Hydrür, dem Cymol, durch die Einwirkug des Broms.

Der hohe Siedepunkt des gelben Oeles beweist, dass es eine dem Cymol polymere Verbindung ist, für welche vorläufig der Namen *Paracymol* vorgeschlagen wird.

Obgleich die beschriebenen Versuche wenig Zweifel übrig liessen über die Identität des Cymols aus Terpentinöl und Kautschin mit dem aus Cuminol, so erschien in Anbetracht der grossen Anzahl isomerer Körper doch ein *Experimentum crucis*, wenn überhaupt möglich, sehr wünschenswerth. Die scharf ausgesprochenen Eigenschaften der von Hofmann durch Oxydation von Cuminsäure und Cymol entdeckten Insolinsäure gaben ein gutes Mittel an die Hand.

Zu diesem Zweck wurde das erhaltene Cymol mit 8 Th. Schwefelsäure, 8 Th. zweifach-chromsaurem Kali und 12 Th. Wasser wenige Minuten cohobirt. Bald erschienen weisse Flocken, deren Menge zunahm, bis sie einen dem angewandten Cymol gleichen Raumtheil erfüllten. Die rohe Säure wurde mittelst Ammoniak gelöst, filtrirt und mit Chlorwasserstoffsäure wieder gefällt, alsdann mit warmem Wasser, darauf mit kochendem Alkohol und schliesslich mit Aether ausgewaschen. So gereinigt erschien die Säure ganz farblos. Sie wurde wieder gelöst mit Ammoniak, und die Lösung verdampft, bis sich Krystalle des sauren Salzes zu bilden begannen. Alsdann wurde die Lösung durch vorsichtiges Zufügen von Ammoniak schwach alkalisch gemacht und mit salpetersaurem

Silberoxyd gefällt. Beim Erhitzen stiess das Silbersalz den charakteristischen, aromatischen Geruch der insolinsauren Salze aus. Das bei 100° getrocknete Silbersalz, bereitet aus Terpentinöl, Kautschuk und Guttapercha, gab die Zahlen:

	Gefunden.	Berechnet.		
Kohlenstoff	27,6	C_{18}	108	27,4
Wasserstoff	1,9	H_6	6	1,5
Sauerstoff	—	O_8	64	16,3
Silber	54,8	Ag_2	216	54,8
			394	100,0

welche mit der Formel $C_{18}(H_6Ag_2O_8)$ genügend übereinstimmen.

Fügt man langsam Kautschin zu Schwefelsäure (1.845 spec. Gew.) in grossem Ueberschuss, so wird letztere warm, der grössere Theil des Kohlenwasserstoffes geht in Lösung über und Spuren von schwefliger Säure werden entwickelt. Beim Verdünnen mit Wasser erscheint der grössere Theil des Kautschin in verändertem Zustand als eine syrupdicke Flüssigkeit auf der Oberfläche. Wurde die saure Lösung mit Kalk gesättigt, so wurde eine sehr geringe Menge eines Kalksalzes einer gepaarten Schwefelsäure erhalten. Dasselbe ist in Wasser sehr löslich und setzt aus concentrirter Lösung kleine körnige Krystalle ab. Bei 200° getrocknet gab es:

	Gefunden.	Berechnet.		
Kohlenstoff		C_{20}	120	51,1
Wasserstoff		H_{15}	15	6,4
Calcium	8,3	Ca	20	8,5
Schwefel		S_2	32	13,6
Sauerstoff		O_6	48	20,4
			235	100,0

Das Salz hat demnach die Zusammensetzung $C_{20}H_{15}CaS_2O_6$.

Analysen des Kautschuks besitzen wir von Faraday und Ure. Die Angaben des letzteren können nicht richtig sein, weil er nur 9,1 p.C. Wasserstoff fand; ein Resultat, das sich mit der Zusammensetzung der Destillationsproducte des Kautschuks nicht in Einklang bringen lässt. Williams untersuchte zwei Sorten von Kautschuk und fand:

Kohlenstoff	86,3
Wasserstoff	12,1
Asche	0,9
Stickstoff, Sauerstoff u. Verlust	0,7
	100,0

Die nahe Uebereinstimmung in der Zusammensetzung des Kautschuks mit der des Isopren und Kautschin ist bemerkenswerth und scheint zu zeigen, dass die atomistische Constitution des Kautschuks in einfache Beziehung zu den aus seiner Zersetzung durch Hitze hervorgehenden Kohlenwasserstoffen steht.

Aus dem Obigen ersieht man, dass Kautschuk und Guttapercha dieselben Zersetzungsproducte geben. Wird letztere vorsichtig destillirt, so treten dieselben Erscheinungen auf, wie bei ersterem. Das Destillat enthält eine kleine Menge Wasser, das jedoch, anstatt alkalisch, stark sauer reagirt. Die Säure ist flüchtig und scheint ein niederes Glied der Reihe $C_nH_nO_4$ zu sein. Beim Neutralisiren der sauren Flüssigkeit wird der Geruch einer flüchtigen Base bemerkbar. Das ölige Destillat besteht, wie beim Kautschuk, zum grossen Theil aus der dicken unergötzlichen Flüssigkeit, welche Bouchardat Heveën genannt hat. Die Menge des Isopren beträgt darin wohl nicht mehr als 5 p.C., die des Kautschin etwa 20 p.C.

LXIII.
Notizen.

1) *Ueber die aus Anilin und seinen Homologen erzeugten Farbstoffe.*

Den neuesten Mittheilungen von A. Béchamp*) (*Compt. rend. t. LII, p.* 538) über diesen Gegenstand entnehmen wir auszugsweise das Folgende:

*) Vergl. die in Bd. LXXXI, p. 442 von Béchamp über denselben Gegenstand veröffentlichte Abhandlung.

Man kennt bis jetzt nur einen rohen aus Anilin entstehenden Farbstoff, es existiren aber auch mehrere violette Derivate desselben.

1) Das Violett, welches von Perkin isolirt und *Indisin* genannt wurde. Dasselbe entsteht auf nassem Wege, nach der von Fritzsche und Beissenhirtz angegebenen Reaction des Anilins auf saures chromsaures Kali. Es ist mit grüner oder grünlich blauer Farbe löslich in gewöhnlicher Schwefelsäure. Diese Lösung wird durch Zufügen von Wasser violettroth, und weder durch Zusatz eines grossen Ueberschusses an Ammoniak, noch durch überschüssiges saures schwefligsaures Kali entfärbt. Wird zu der mit Wasser verdünnten schwefelsauren Lösung oder zu der mit schwefligsaurem Kali behandelten rauchende Salzsäure gesetzt, so wird sie indigblau und nach Verdünnen mit Wasser wieder violettroth.

2) Das vom Verf. in seiner Abhandlung (dies. Journ. LXXXI, 442) angeführte Violett. Es entsteht bei erhöhter Temperatur in einigen Fällen auf trocknem Wege (200°) durch Einwirkung oxydirender Agentien auf Anilin oder durch die Wirkung chlorirender Agentien auf mit Wasser geignet vermischtes Anilin oder endlich durch Einwirkung des Anilins selbst bei derselben Temperatur auf Fuchsin. Dieses Violett ist weniger löslich in Säuren und Wasser als Fuchsin. Es löst sich mit braunrother Farbe in concentrirter Schwefelsäure; ein Theil desselben wird daraus durch Zusatz von Wasser unverändert gefällt, während sich die Lösung violett färbt. Die wässrige oder schwefelsaure Lösung dieser Verbindung entfärbt sich durch Ammoniak wie das Fuchsin, und die Farbe erscheint wieder beim Sättigen mit einer Säure. Die saure Auflösung entfärbt sich nach Zusatz von saurem schwefligsauren Kali allmählich, und Salzsäure bringt in dieser Lösung weder die ursprüngliche noch eine blaue Färbung hervor. Rauchende Salzsäure giebt mit der Lösung dieses Violetts eine blass rothgelbe Flüssigkeit, welche durch Zusatz von Wasser farblos wird.

Diese zwei Verbindungen haben also sehr verschiedene Eigenschaften, obwohl sie im trocknen und krystalli-

sirten Zustande sich sehr ähnlich sind, und beide einen sehr schönen grünen Kupferglanz zeigen.

Ausserdem scheinen sich aber bei der Erzeugung des Fuchsin noch mehrere andere violette Verbindungen zu bilden, die je nach der Natur der Reagentien verschieden sind. So scheint das aus dem salpetersauren Anilin entstehende Violett andere Eigenschaften zu haben als das Indisin und das oben unter 2) angeführte. Andere Violette entstehen gleichzeitig mit den Substitutionsproducten aus dem Fuchsin selbst; so giebt z. B. diese Base eine violette Farbe bei Behandlung mit Salzsäure und chlorsaurem Kali. (Die hierbei als Endproduct entstehende krystallisirbare Substanz hielt ich anfangs für Chloranil, sie ist jedoch davon verschieden.) In allen diesen Fällen ist jedoch die Trennung dieser Körper zu schwierig und eine Analyse daher für jetzt nicht möglich. Es ist fast unmöglich ein Violett abzuscheiden, das nicht durch Fuchsin gefärbt wäre. Jedoch gelang es mir, durch aufeinanderfolgende Anwendung von Wasser, Alkohol, Aether, Benzin als Lösungs- oder Fällungsmittel Verbindungen zu isoliren, deren Analyse ich bald werde mittheilen können.

Gleichzeitig mit den durch Chlor, Brom, Jod entstehenden violetten Farbstoffen bildet sich eine blaue Substanz und eine neue sehr interessante Base; sie ist violett im isolirten Zustande, fast unlöslich in Wasser und giebt Salze, deren Lösungen eine prachtvolle blaue Farbe zeigen. Diese blauen Lösungen werden durch Alkalien roth und die Base fällt, wenn die Lösungen nicht ausserordentlich verdünnt sind, wieder heraus. Die Base zeigt also die entgegengesetzten Eigenschaften wie Lakmus, sie wird durch Säuren blau, durch Alkalien roth, und ist desshalb wohl mancher Anwendung in der Chemie fähig.

Berthelot hat gezeigt, dass nach Zusatz von Ammoniak zur Phenylsäure bei Gegenwart von Wasser diese mit unterchlorigsaurem Kalk eine schöne blaue Farbe annimmt, und auf die Täuschung aufmerksam gemacht, welche stattfinden kann, wenn man Anilin mit unterchlorigsauren Salzen erkennen will. Es ist diess ganz richtig, jedoch wirkt nur das unreine Anilin so, denn reines Anilin

färbt sich damit nur violett, niemals blau, die blaue Farbe erscheint nur, wenn das Anilin aus Steinkohlentheer stammt, welcher Phenylsäure enthält.

Bringt man 1 Aeq. Phenylsäure und 1 Aeq. Anilin zusammen (z. B. 2 Tropfen von jedem in 60 Grm. Wasser) und fügt dann sorgfältig Lösung von unterchlorigsaurem Kalk zu, so entsteht bald eine prachtvolle rein indigblaue Färbung; fällt man nun den Kalk durch kohlensaures Ammoniak, so bleibt ein gleichfalls blau gefärbtes Ammoniaksalz in der Lösung. Die Säure dieses Salzes ist jedoch roth, denn die Lösung wird durch Zusatz von Salzsäure roth, durch Alkalien wieder blau, gerade wie Lakmus.

Die rothe Säure dieses Salzes kann zum Färben dienen.

Weder Phenylsäure noch Anilin allein verhalten sich so.

Toluidin wird durch unterschwefligsauren Kalk bekanntlich nur blassroth gefärbt, behandelt man aber 1 Aeq. Phenylsäure und 1 Aeq. Toluidin wie angegeben, so entsteht gleichfalls ein blaues Ammmoniaksalz mit rother Säure.

Bei Berthelot's Reaction geht auch öfters durch Zusatz von Säure die Farbe in Roth über.

---

2) *Ueber das magnetische Chromoxyd.*

Diese von Wöhler zuerst beobachtete Oxydationsstufe (s. dies. Journ. LXXVII, 502) hat A. Geuther (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXVIII, 61) näher untersucht.

Die Darstellungsweise ist die von Wöhler angegebene und wenn man recht gleichmässiges Product haben will muss der Zustrom der Acichloriddämpfe recht regelmässig sein. Je höher die Temperatur, um so mehr entsteht Chromoxyd. Aber auch bei grösster Vorsicht ist die Bildung des letzteren nicht ganz zu vermeiden. Da wo die Temperatur in der Röhre am niedrigsten ist, bildet sich eine unkrystallinische schwarzbraune Masse, die an der Luft zerfliesst.

Die magnetische Verbindung lagert sich in stark glänzenden violett durchscheinenden Krystallkrusten ab, die leicht vom Chromoxyd unterscheidbar sind. Wenn sie mit letzterem innig gemengt sind, kann man ebenfalls eine Trennung durch Wasser bewerkstelligen, indem das zerriebene Pulver des Oxyds leicht abschlämmbar ist von dem schweren Pulver der magnetischen Verbindung. [Es ist diess auffallend, da das spec. Gew. der letzteren geringer ist, als das des Chromoxyds. D. Red.] Auf solche Weise zugerichtetes Präparat der magnetischen Verbindung verlor beim Glühen 4,7 p.C.

Das aus den chromoxydfreien Krusten mit Wasser zerriebene und getrocknete Pulver, wenn es mit dem Magnet ausgezogen ist, verlor im Glühen 6,5 p.C.

Ein drittes Präparat sehr reiner Krystalle wurde mit Wasser zerrieben, vom feinen Pulver durch Schlämmen befreit und dann mit Kalilauge beinahe zur Trockne gedampft. Das mit Wasser ausgewaschene schwarze Pulver, nachdem es mit Salzsäure gekocht, gewaschen und getrocknet war, verlor im Glühen 5,88 p.C.

Eine vierte Probe endlich verlor durch Glühen im Wasserstoff 5,15 p.C.

Auf andere Weise, durch Zuführung von Sauerstoff zu dem Chromoxyd, gelang die Bildung der magnetischen Verbindung nicht, wohl aber durch angemessene Erhitzung von Chromsäure für sich allein oder auch in einem Strom von Sauerstoffgas.

Berechnet man aus den Daten der drei letzten Analysen (6,5, 5,88 und 5,14) die Sauerstoffproportion für das Metall, so besteht die magnetische Verbindung aus Cr_5O_9, welche, um in Oxyd überzugehen, einen Gewichtsverlust von 5,84 p.C. erleiden muss. Diess würde wohl eine Verbindung von $\dddot{\text{€}}\text{r}_2\dddot{\text{C}}\text{r}$ sein, also nicht, wie **Wöhler** vermuthete, eine Verbindung von Oxydul mit Oxyd.

Die magnetische Verbindung — fünfbasisch-chromsaures Chromoxyd — ist sehr beständig, unlöslich in Salz-, Salpetersäure und Königswasser, auch in einem Gemisch von Fluorwasserstoff und Salpetersäure; wird durch ko-



Die bisherigen Analy
dass der Sauerstoff der B
verhalten, aber in dem V
im Wassergehalt weichen

Rammelsberg hat
ten Stilbit von Teigerhol
(Pogg. Ann. CX, 525).

Das lufttrockne Pu
1,91 p.C., beim Glühen
lufttrocknen Pulvers gab

Es verhalten sich al
Säure abgerechnet, die
= 1:3:12:6; zieht ma
Schwefelsäure ab, so ist
ist 2 p.C. hygroskopische
giebt der Verf. ersteren

4) *Neues Reagens auf schweflige Säure.*

Dasselbe besteht nach C. Boedeker in dem Auftreten einer rosenrothen Färbung, wenn ein schwefligsaures Salz unter gewissen Umständen mit Nitroprussidnatrium zusammentrifft. (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXVII, 193.)

Die rosenrothe Färbung ist sehr schwach, wenn die Lösung arm an schwefliger Säure ist, sie wird aber verstärkt, wenn man vorher dem Nitroprussid Zinkvitriol in reichlicher Menge zusetzt und bekommt sogar eine Schattirung ins Purpurfarbige, wenn man dann noch etwas Blutlaugensalzlösung hinzufügt.

Die Hauptbedingung für das Zustandekommen der Reaction ist Neutralität der Lösungen, wenigstens müssen starke Säuren, wie ätzende und einfach kohlensaure Alkalien abwesend sein. Aber zweifach kohlensaures Natron, welches man zur Absättigung der Säure benutzt hat, hindert nicht die Reaction; wesshalb man etwaiges ätzendes oder einfach kohlensaures Alkali mit Essigsäure absättigt und dann mit Bicarbonat letztere neutralisirt.

Unlösliche schwefligsaure Salze müssen zuvor in lösliche verwandelt und die Basen, welche mit schwefliger Säure ein unlösliches Salz geben, entfernt werden.

---

5) *Neuer Alkohol aus dem Harz von Ficus rubiginosa.*

Durch Behandlung des ausgeschwitzten Saftes der australischen Fic. rubig. mit Alkohol gelang es Warren de la Rue und H. Müller (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXVI, 255), ein amorphes Harz und die essigsaure Verbindung eines Aethers auszuscheiden, dessen Radical die Verf. *Sykoceryl* nennen.

Das essigsaure Sykoceryloxyd, welches sich krystallisirt ausscheidet, wird durch Aether von einer ihm hartnäckig anhaftenden krystallinischen Substanz befreit und

besteht dann aus $C_{40}H_{32}O_4$. Mit weingeistiger Lösung von Aethernatron behandelt, liefert es einen schön krystallisirten dem Caffeïn oder Asbest ähnlichen Körper von der Zusammensetzung $C_{36}H_{30}O_2$, den die Verf. als einen dem Benzylalkohol homologen Alkohol betrachten.

Durch Behandlung desselben mit Chlorbenzoyl und Chloracetyl erhielt man Verbindungen, von denen die letztere mit der aus dem rohen Harz gewonnenen identisch war. Die Oxydationsproducte, welche durch Salpetersäure und Chromsäure entstehen, schienen die dem Alkohol zugehörige Säure und das Aldehyd zu sein.

Druckfehler.

Bd. LXXX, pag. 200, Z. 5 v. u. l.: **Parabel** st. Parallele.
Bd. LXXXI, „ 452, Z. 18 v. u. l.: **Untersuchung in der,** st. Untersuchung, die in der.
pag. 453, Anmerkung, Z. 6 v. u. l.: **und** st. nur.
„ 454, Z. 14 v. o. l.: **nur wenig über** st. nur über.
„ 454, Anmerkung, Z. 3 v. u. l.: **d. i.** st. oder.
„ 455, Z. 13 v. o. l.: **besser** st. schwer.
„ 459, Z. 4 v. o. l.: **haben** st. hatten.
„ 459, Z. 1 v. u. l.: **abgeschiedenen Oeles** st. Abgeschiedenen.
pag. 468, Z. 9 v. o. l.: **sauren und** st. sauren.
„ 473, Z. 5 v. o. l.: **und thäte es** st. und.
„ 475, Z. 1 v. u. l.: **neuen** st. meinen.
„ 481, Z. 14 v. u. l.: **wie schnell** st. wie.
Bd. LXXXIII, „ 65, Z. 6 v. u. l.: **Wenn die Einwirkung der T** st. wenn die Zersetzung.
pag. 79, Z. 22 v. u. l.: **1 Cylinder** st. 10 Cylinder.
„ 79, Z. 13 v. u. l.: **0,005336** st: 0,005335.
„ 80, Z. 2 v. o. ist vergessen: **0,3727 Substanz gaben 0,5228 JAg.**
pag. 85, Z. 3 v. u. l.: **wahrscheinlich** st. anzunehmen.

Druck von C. W. Vollrath in Leipzig.

[redacted]

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

HERAUSGEGEBEN

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN,

ORD. PROF. D. TECHN. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU LEIPZIG

UND

GUSTAV WERTHER,

ORD. PROF. D. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU KÖNIGSBERG.

JAHRGANG 1861.

DRITTER BAND.

LEIPZIG 1861.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

HERAUSGEGEBEN

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN,

ORD. PROF. D. TECHN. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU LEIPZIG

UND

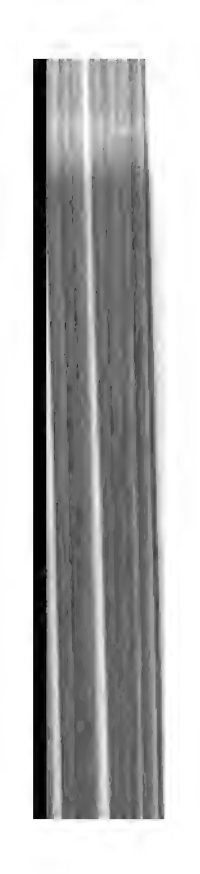
GUSTAV WERTHER,

ORD. PROF. D. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU KÖNIGSBERG.

VIER UND ACHTZIGSTER BAND.

LEIPZIG 1861.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.



Inhalt

des vier und achtzigsten Bandes

des Journals für praktische Chemie.

Erstes Heft.

Seite.

Ueber die Producte, welche durch Einwirkung des Natriumamalgams auf Oxaläther gebildet werden. Von C. Löwig 1

Ueber die Einführung von Wasserstoff in organische Verbindungen. Von N. Zinin 15

Umbildung des Knorpels in Zucker 18

Ueber das saure Kalkphosphat der Fabriken . . . 20

Analytische Beiträge.

I. Bestimmung einiger Metalle in der Form von Sulfureten 22

II. Trennungsmethoden quantitativer Art 26

Chemische Untersuchung der neuen Natronquelle zu Weilbach im Herzogthum Nassau. Von Prof. Dr. R. Fresenius 37

Seite

VII. Ueber das Gefrieren des Wassers aus Salzlösungen. Von Rüdorff 50

VIII. Notizen.

1. Einfluss des Braunsteins in Eisenerzen auf das daraus erblasene Roheisen 57
2. Ueber Darwinit, ein neues Mineral . . . 58
3. Reinigung der Metalle, besonders des Kupfers, durch Natrium 59
4. Drei neue Meteoreisen . . . . —
5. Analyse eines Psilomelans 60
6. Eine neue Ammonium-Chrom-Verbindung . . 61
7. Ueber Baudrimont's Schwefelkohlenstoff . . 62
8. Reiche Quelle für Paraffin 63
9. Krystalle von Kupfer und Kupferoxydul . . —
10. Darstellung von Stickoxydul 64
11. Krystallform des salpetersauren Quecksilberoxydul Ammoniaks . . . . —

Zweites Heft.

IX. Untersuchungen über die Platinmetalle. Von Wolcott Gibbs 65

X. Ueber Legirungen 71

XI. Darstellung und Bestimmung der Molybdänsäure . . 73

XII. Zur Kenntniss der Cerverbindungen. Von M. Holzmann 76

XIII. Ueber die chemische Natur des Stahls 82

XIV. Ueber stickstoffhaltige Verbindungen. Ueber Knallsäure und ihre Derivate. Von J. A. Gentele . . . 101

XV. Notizen.

1. Acetoxybenzaminsäure, isomer mit Hippursäure . 115
2. Zur Kenntniss der Diamylphosphorsäure . . . 117
3. Ueber Oenanthylalkohol 118
4. Ueber Hydantoin 119
5. Ueber die Natur der Gährung. Von L. Pasteur . 120
6. Künstliche Erzeugung von Eisenglanz und anderen Metalloxyden 122

Seite
7. Bereitung der Orseille 123
8. Unterschwefelsaure Doppelsalze 124
9. Ueber Fleitmann-Henneberg's Phosphate . 125
10. Die Oxyde des Eisens und Mangans als Uebertrager des atmosphärischen Sauerstoffs an brennbare Körper 126
11. Organische Materie in einem devonischen Mineral . 128

Drittes Heft.

XVI. Ueber die Zusammensetzung der kaukasischen Mineralquellen in verschiedenen Perioden. Von R. Hermann 129
XVII. Ueber die Nothwendigkeit des Lithions und des Fluorkaliums zur Fruchtbildung der Gerste. Vom Fürsten zu Salm-Horstmar 140
XVIII. Ueber die Methoden, welche vorgeschlagen sind, um die Verfälschung der Kuhmilch mit Wasser und die Abrahmung zu erkennen. Von E. H. v. Baumhauer . . 145
XIX. Methode zur Bestimmung der in der Milch vorkommenden festen Stoffe. Von E. H. v. Baumhauer . . 157
XX. Ueber die Zusammensetzung der unverfälschten Milch. Von E. H. v. Baumhauer 167
XXI. Ueber die Verfälschung des Glycerins mit Zuckerlösungen und deren Ermittelung mittelst des polarisirten Lichtes. Von Dr. J. J. Pohl 169
XXII. Ueber die Einwirkung der Hitze und des Alkohols auf die Hefe. Von Johann Carl Leuchs in Nürnberg 174
XXIII. Ueber die Milchsäure 177
XXIV. Ueber Binitronaphthalin und künstliches Alizarin . . 180
XXV. Notizen.
1. Zersetzungsproducte der Jodbenzoësäure durch Hitze 184
2. Ueber die isomeren Toluylsäuren 185
3. Ueber Brombuttersäure und Oxybutylsäure . . 187
4. Einige Derivate des Naphthalins. Nitroxynaphthalinsäure. Oxynaphthylamin 188
5. Ueber die Bildung der Kupferlasur 189
6. Wirkung verschiedener Reagentien auf Jodkalium 191

Viertes Heft.

Seite

XXVI. Ueber die Nitrification. Von C. F. Schönbein . . 193
- I. Ueber die empfindlichsten Reagentien auf die salpetrige Säure und Salpetersäure, die Nitrite und Nitrate 194
- II. Ueber das Verhalten der drei Modificationen des Sauerstoffs zu den Nitriten . . . 196
- III. Ueber die Umwandlung der alkalischen Nitrate in Nitrite 202
- IV. Ueber das Verhalten des Sauerstoffs zum Ammoniak unter dem Berührungseinflusse der Oxyde des Kupfers und des Nickels . . 208
- V. Ueber die Bildung des salpetrigsauren Ammoniaks in Luft und Wasser 215
- VI. Ueber die Bildung der Salpetersäure und der Nitrate aus gewöhnlichem Sauerstoff und Stickstoff unter dem Einfluss der Elektricität . . 221
- VII. Notiz über das Vorkommen von Nitriten in der Natur 227

XXVII. Ueber die Einwirkung des Chloracetyls auf Weinsäure. Von Fr. Pilz 231

XXVIII. Vorläufige Notiz über das vierfach-nitrirte Formèn (oder Vierfach-Nitrokohlenstoff). Von L. Schischkoff 239

XXIX. Vorläufige Notiz über das zweifach-nitrirte Acetonitryl. Von L. Schischkoff 241

XXX. Ueber salpetersaures Eisenoxyd. Von Robert Wildenstein aus Aachen 243

XXXI. Notizen.
1. Acetylen 244
2. Ueber Arbutin 245
3. Glycyrrhizin ein Glykosid 246
4. Entschwefelung des Leucins 247
5. Einfache Darstellung des Glykogens . . . 248
6. Verhalten des Bromäthylens zu Brucin . . —
7. Nicotin und Chlorbenzoyl 249
8. Aschenanalyse von *Trapa natans* 250

Seite
9. Ueber den Purpur der Alten 251
10. Neues Verfahren, Jod auf trocknem Wege nachzuweisen und zu bestimmen. Von S. de Luca 253
11. Ueber das Vorkommen von Vanadin im Eisenerz von Baux (Frankreich) 255
12. Vanadin im Thon von Gentilly (Frankreich) . 256

Fünftes und sechstes Heft.

XXXII. Ueber das Amylen und einige damit isomere Substanzen. Von A. Bauer 257
XXXIII. Ueber einige Reactionen des Bromamylens $C_5H_{10}Br_2$. Von A. Bauer 271
XXXIV. Vorläufige Mittheilung über das Amylglycerin. Von A. Bauer 282
XXXV. Kleine chemische Mittheilungen. Von A. Bauer.
1) Reaction des Amylenoxydes auf Wasser und auf Amylglykol 285
2) Ueber die Einwirkung von Chlorzink auf wasserfreie Essigsäure 288
XXXVI. Ueber die Natur des Leuchtens der Flamme. Von Dr. O. Kersten 290
XXXVII. Fortgesetzte Bemerkungen über das Dianium. Von R. Hermann 317
XXXVIII. Ueber einige Gold-Zinn-Legirungen. Von A. Matthiessen, F. R. S., und M. v. Bose . . . 319
XXXIX. Ueber die Blei-Zink- und Wismuth-Zink-Legirungen. Von A. Matthiessen, F. R. S., und M. v. Bose . 323
XL. Notiz über den Ammoniakgehalt des destillirten Wassers und Eisenoxyd in Statu nascenti. Von Dr. L. C. Le Voir 326
XLI. Mittheilungen aus dem Universitäts-Laboratorium in Bonn.
1) Ueber das Stibmethyl und seine Verbindungen. Von Prof. H. Landolt 328
2) Ueber die Titrirung des Eisens mittelst unterschwefligsaurem Natron. Von Demselben . 339
3) Notiz über Jodschwefel. Von Dr. L. Lamers 349

Seite

XLII. Praktisches Verfahren zur Bestimmung der Güte feuerfester Thone. Von Dr. Carl Bischof . . . 354

XLIII. Ueber die Zusammensetzung des Ultramarins . . 369

XLIV. Verbindungen der polyatomischen Alkohole mit den zweibasischen Säuren. Von Desplats . . . 372

XLV. Zusammengesetzte Aether des Glykols. Von A. Lourenço 374

XLVI. Notizen.

1. Verhalten der wasserfreien Benzoësäure gegen Chlorwasserstoff und Schwefelwasserstoff . . 377
2. Ueber die Entfärbung der blauen Jodstärke beim Erhitzen 378
3. Ueber oxalursaure Salze 379
4. Ueber die feste Kohlensäure. Von A. Loir und Ch. Drion 380
5. Ueber die Trennung des Goldes und Platins von Zinn und Antimon auf nassem Wege. Reduction des Eisenchlorids durch Platin. Von A. Béchamp u. C. Saintpierre 382
6. Preisaufgabe 384

Siebentes und achtes Heft.

XLVII. Beiträge zur nähern Kenntniss des Sauerstoffs und der einfachen Salzbildner. Von C. F. Schönbein.

I. Ueber das Verhalten des Chlors, Broms und Jods zum wässrigen Ammoniak und den alkalischen Oxyden 385

II. Ueber das Vermögen des Jodkaliums, freies Jod gegen die Einwirkung freien Kalis zu schützen 393

III. Ueber das Verhalten der Superoxyde des Wasserstoffs und Baryums zum Jod und Jodstickstoff 396

IV. Ueber das Verhalten des Jods zum Stärkekleister und reinem Wasser bei höherer Temperatur . 402

V. Ueber das Verhalten des Weingeistaldehyds zum Sauerstoff 406

Seite

XLVIII. Ueber einige durch die Haarröhrchenanziehung des Papiers hervorgebrachten Trennungswirkungen. Von C. F. Schönbein 410

XLIX. Bemerkungen über die Anwendung der Mathematik auf die physikalischen Wissenschaften. Von C. Liebermeister 416

L. Ueber merkwürdige Krystalle von Steinsalz. Von Fr. v. Kobell 420

LI. Ueber die Wirkung der Elektricität und des Lichtes auf die wässrige Lösung gewisser Substanzen. Von Nèpce de Saint-Victor 422

LII. Die Cochenilletinctur und ihre Anwendung in der Alkali- und Acidimetrie. Von C. Luckow in Köln . 424

LIII. Ueber den grünen Farbstoff, welchen gewisse französische Kreuzdornarten enthalten, verglichen mit dem chinesischen. Von Rommier 432

LIV. Mittheilung aus dem Laboratorium zu Prag. Von F. Rochleder.

I. Aloë succotrina 434

II. Saponin 436

III. Chrysophansäure . . . . —

IV. Epacris 441

LV. Ueber Kreatinin 442

LVI. Benzylmercaptan und Zweifach-Schwefelbenzyl . . 446

LVII. Benzylschweflige (phenylschweflige) Säure . . . 449

LVIII. Verbindungen der Metallsalze der Pikrinsäure mit Ammoniak 451

LIX. Ueber Nachweisung kleiner Mengen oxalsauren Kalkes durch salpetersaures Silberoxyd und einige Eigenschaften desselben. Von E. Chevreul . . . 453

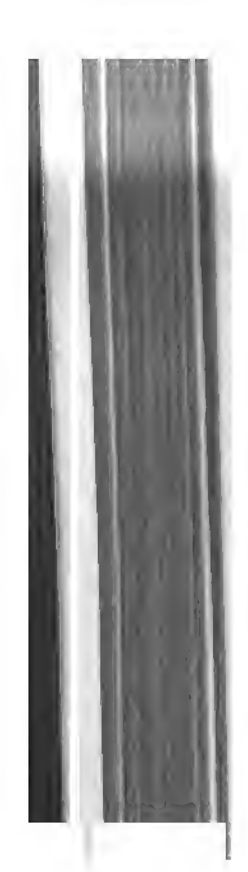
LX. Umwandlung des ölbildenden Gases in zusammengesetzte organische Säuren. Von Ad. Würtz . . 456

LXI. Ueber Oenanthsäure und deren Aethyläther . . . 460

LXII. Zersetzung des Mannits durch Platinmohr . . . 462

LXIII. Ueber die Einwirkung des Broms auf die Buttersäure. Von R. Schneider 465

LXIV. Solanin und Solanidin 469



6. Mineralanalyse .
Register zu den drei
Druckfehler . .

I.

Ueber die Producte, welche durch Einwirkung des Natriumamalgams auf Oxaläther gebildet werden.

Von

C. Löwig.

Zweite Abhandlung.

(Aus den Abhandlungen der Schlesischen Gesellschaft für vaterländische Cultur. Abtheilung für Naturwissenschaften und Medicin. 1861. Heft II. Vom Verf. mitgetheilt.)

Desoxalsäure.

In der ersten Abhandlung*) habe ich mitgetheilt, dass die Krystalle, welche durch die Einwirkung des Natriumamalgams auf den Oxaläther aus der ätherischen Lösung erhalten werden, als der Aether einer neuen dreibasischen Säure, welche ich Desoxalsäure genannt habe, betrachtet werden können. Ich habe ferner bemerkt, dass sich die wässerige Lösung der Krystalle, auch nach sehr langem Stehen, nicht verändert, ja dass man dieselbe viele Stunden lang in einer zugeschmolzenen Röhre der Siedhitze des Wassers aussetzen kann, ohne dass dieselben in Weingeist und Desoxalsäure zerfallen, dass dagegen die Zersetzung sogleich und unter Wärmeentwickelung eintritt, wenn die Krystalle des Desoxaläthers mit einer wässerigen Kalilösung zusammengebracht werden.

*) Dies. Journ. LXXXIII, 129.



det bei 100° keinen Gewichts
hohe Temperatur, ohne eine
dem Platinblech erhitzt, bläh
einem schwammigen, kohli
schmeckt schwach sauer un
von 16° zur Lösung.

0,471 Salz gaben 0,478 sc

0,583 Salz gaben, bei 1(
saures Kali = 32,25 KO.

Nach der Formel 2KO,
aus

2 At. KO =	94,4
1 - HO =	9,0
$C_{10}H_3O_{13}$ =	167,0
	270,4

Die Formel verlangt de
als die Analyse gegeben.
war und die Analyse mit a
so kann die Differenz nicl
gesucht werden. Nimmt 1
aus 2KO, HO, $C_{10}H_4O_{14}$, s
setzung:

2 At. KO =
1 - HO =

0,486 Salz gaben 0,305 Silber = 62,75 Ag.
0,588 Salz gaben 0,369 Silber = 62,74 Ag.
0,3835 Salz gaben 0,241 Silber = 62,94 Ag.
Die Formel $3AgO, C_{10}H_3O_{13}$ verlangt 62,91 Silber.

3 At. Ag.	= 324	62,91
$C_{10}H_3O_{16}$	= 191	
	515	

Das mit dem sauren Kalisalz und salpetersaurem Bleioxyd dargestellte *Bleisalz*, bei 120° getrocknet, wurde zusammengesetzt gefunden aus: 65,40 PbO + 34,60 Säure, oder:

3 PbO	= 334,5	65,53	65,40
$C_{10}H_4O_{14}$	= 176,0		
	510,5		

womit auch die früheren Analysen übereinstimmen.

Entspricht nun die Zusammensetzung der Säure der Formel $C_{10}H_3O_{13}$, so müssen Kali- und Bleisalz noch 1 At. Wasser enthalten, was nicht wahrscheinlich ist. In dem Desoxaläther kann aber nur eine Säure von der Zusammensetzung $C_{10}H_3O_{13}$ angenommen werden. Ist aber die Formel der Säure im Kali- und Bleisalz $C_{10}H_4O_{14}$, so muss bei der Behandlung der Krystalle mit Kali 1 At. Wasser aufgenommen werden, welches aber im Silbersalz wieder ausgetreten. Ich betrachte daher die Frage noch als eine offene. Ihre Entscheidung ist jedoch von Wichtigkeit, wie sich aus den folgenden Versuchen ergeben wird, und welche das Wesentliche der gegenwärtigen Mittheilung ausmachen. Vorher will ich erwähnen, dass 10 Theile Wasser von 16° 1 Theil Desoxaläther lösen, und dass die wässerige Lösung unter den bekannten Bedingungen auf Kupfersalze ebenso reducirend wirkt, wie Frucht- und Traubenzucker. Man erhält eine blaue Lösung, aus welcher sich schon in der Kälte Kupferoxydul ausscheidet, ein Verhalten, welches die reine Desoxalsäure nur nach langem Kochen zeigt, wie diess auch bei der Weinsäure der Fall ist.

Uebergang der Desoxalsäure in Traubensäure.

Wird eine verdünnte, mit ein wenig Schwefelsäure vermischte Lösung des Desoxaläthers in einer zugeschmol-



Schwefelsäure genau durch ...
Schwefelsäure noch Chlorbaryu
gen, dampft man die vom sch
Lösung auf dem Wasserbade
unter der Glocke über Schwefe
dunstung, so bilden sich in de
lichen Flüssigkeit vollkommen
Krystalle, welche man durch
lisiren ganz rein erhält. Die K
sauren Geschmack und geben
seren Ansehen als Traubensäu
in allen Eigenschaften, in de
ihrem Verhalten zu Kalk- und
bensäure überein. Die Kryst
trübe; sättigt man einen Theil
Kali und setzt gleich viel nicl
entsteht sogleich ein reichlich
linischer Niederschlag von
Auch Professor Duflos ha
Traubensäure verglichen und
genschaft finden können. Di
und des *sauren Kalisalzes* best
mit der Traubensäure.

Das *Silbersalz*. Dasselbe

hinterlässt das Silber als blendend weisse, glänzende, sehr lockere Masse.

0,625 Salz gaben 0,371 Silber = 59,36 Ag.
0,751 Salz gaben 0,447 Silber = 59,52 Ag.
0,687 Salz gaben 0,409 Silber = 59,53 Ag.
0,337 Salz gaben 0,203 Silber = 59,63 Ag.
1,523 Salz gaben:
0,740 Kohlensäure = 13,06 C.
0,172 Wasser = 1,23 H.
1,213 Salz gaben:
0,584 Kohlensäure = 13,03 C.
0,130 Wasser = 1,18 H.

oder:

2 At. Ag.	= 216	59,34	59,36	59,52	59,53	59,63
8 - C	= 48	13,19	13,06	13,18		
4 - H	= 4	1,10	1,23	1,18		
12 - O	= 96	26,37				
	364	100,00				

Das *Bleisalz* scheidet sich als blendend weisses krystallinisches Pulver aus, wenn zu der Lösung des warmen Kalisalzes eine warme Lösung von salpetersaurem Bleioxyd gesetzt wird. Bei 100° getrocknet, gab das Salz folgendes Resultat:

0,530 Salz gaben 0,453 schwefelsaures Bleioxyd = 62,98 PbO.

Das traubensaure Bleioxyd verlangt 62,92 PbO.

2 At. PbO	= 224	62,92	62,98
$C_8H_4O_{10}$	= 132	37,08	
	356	100,00	

Das *saure Kalisalz*. 0,457 Salz gaben 0,113 schwefelsaures Kali = 24,70 KO.

oder:

1 At. KO	= 47,2	25,08	24,70
$C_8H_5O_{11}$	= 141,0	74,92	
	188,2	100,00	

Fragt man nun, wie entsteht die Traubensäure aus der Desoxalsäure, so ist die Antwort eine sehr einfache. Die 3basische Desoxalsäure zerfällt unter Aufnahme von 1 At. Wasser in die 2basische Traubensäure unter Ausscheidung von 2 At. Kohlensäure:

$$C_{10}H_3O_{13} + 3HO = C_8H_4O_{10}, 2HO + 2CO_2.$$



Schütteln mit frisch gefälltem
filtrirte Probe Silberoxyd, so fäl
durch verdünnte Salzsäure. Ab
handlung habe ich angegeben,
leicht zersetze; ich bemerkte
wässerige Lösung der Säure
100° abgedampft wird, sich, wei
angenommen, bei der genann
währende Gasentwickelung eins
bläht, weshalb ich auch ange
dampfen bei gelinder Wärme u
erfolgen müsse, wo dann die
In der That zerfällt die Deso
Lösung, wenn sie in einer zuge
Zeit der Temperatur des kocl
wird, auch ohne Zusatz einer
Kohlensäure. Da aber der D
chen Bedingungen keine Verä
die Wirkung der Schwefelsäur
sten Linie darin zu bestehen
Aethers in Weingeist und De
es durch sogenannte katalytis
chemische Beziehung zu dem
Zersetzung der Desoxalsäure i
säure beschleunigen, ebenso

lange Einwirkung einer Temperatur des siedenden Wassers. Man legt daher am besten die Röhre in das Wasserbad und erhält das Wasser in fortwährendem Kochen. Ist die Auflösung concentrirt, so findet stets nur eine theilweise Zersetzung statt, und ich habe Gründe, zu vermuthen, dass noch ein Glied zwischen der Desoxalsäure und Traubensäure, vielleicht auch eine Verbindung beider gebildet wird. Ist die Lösung zu concentrirt, so wirkt die Kohlensäure, wenn sie eine gewisse Tension erreicht hat, durch ihren Druck der weiteren Zersetzung entgegen. Die Ermittelung der Bedingungen, unter welchen die möglichst vollständige Ueberführung der Desoxalsäure in Traubensäure erfolgt, hat viel Material verlangt, und ich will einige der vielen Versuche mittheilen, welche ich in dieser Beziehung angestellt habe. Vorher will ich aber noch eine Reaction angeben, wodurch man die Desoxalsäure leicht von der Wein- und Traubensäure unterscheiden kann. Setzt man nämlich zu der Lösung der Desoxalsäure Kalkwasser im Ueberschuss und löst den voluminösen Niederschlag in einigen Tropfen Salzsäure, so scheidet sich auf Zusatz von Ammoniak der desoxalsaure Kalk momentan flockig aus, während bekanntlich der traubensaure Kalk erst nach einigen Secunden wieder erscheint und als schweres krystallinisches Pulver gefällt wird, welches sich zum Theil hart an die Wandungen des Glases anlegt. Wenn nur Spuren von Desoxalsäure mit der Traubensäure gemischt sind, so kann man dieselben durch die genannte Reaction noch erkennen. Ferner scheidet sich aus einem Gemenge beider Säuren saures traubensaures Kali auch selbst aus concentrirter Lösung nicht sogleich aus, und ist die Desoxalsäure im Ueberschuss, so verhindert sie ganz die Bildung desselben; ehe ich diese Verhältnisse genau kannte, glaubte ich es mit einer neuen, mit der Wein- oder Traubensäure isomeren Säure zu thun zu haben.

10 Gramm Desoxaläther wurden in 50 Gramm warmen Wasser gelöst und mit 2—3 Gramm gewöhnlicher verdünnter Schwefelsäure in einer zugeschmolzenen Röhre 6 Stunden in kochendem Wasser liegen gelassen. Beim



mischt. Aber selbst nach ...
Ausscheidung von saurem trau
durch Kalkwasser konnte sogle
säure nachgewiesen werden. D
keit dargestellte Silbersalz enthi

0,386 Salz gaben 0,235 Silb

0,505 Salz gaben 0,309 Silb

10 Gramm Desoxaläther w
ser gelöst, auf gleiche Weise 8
des Wassers ausgesetzt. Nach
Spitze der Röhre abgefeilt, nach
lensäure die Röhre zugeschmol
4 Stunden in kochendem Was
Röhre wurde hierauf mit Eis
Beim Oeffnen derselben zeigte
so starke Entwickelung der Ko
Dieselbe wurde nun in heisses
in demselben gelassen, bis d
entfernt war, dann die Röhre zu
zen und wieder 4 Stunden lan
Beim Oeffnen hatte die Gasen
sen, obschon die Kohlensäure
veranlasste. Nach der Entfernu
schon in der verdünnten Lös
Kali Traubensäure nachgewies

lösliches saures Kalisalz. Mit Kalkwasser vermischt entsteht sogleich ein starker Niederschlag, der aber aus der Lösung in ein wenig Salzsäure, durch Ammoniak selbst nach langem Stehen nicht mehr erscheint. Das Silbersalz dieser Säure enthielt 59,8 p.C. Silber.

0,598 Salz gaben 0,358 Silber = 59,8 Ag.

Fast vollständig ist die Zersetzung der Desoxalsäure in 8 Stunden beendigt, wenn man nur 5—6 Gramm in 100—120 Gramm Wasser löst. Bringt man 8—9 Röhren auf einmal ins Wasserbad, so kann man sich leicht 10—14 Gramm ganz reine Traubensäure bereiten.

Kocht man eine verdünnte, mit ein wenig Schwefelsäure versetzte Lösung von Desoxaläther unter Ersetzung des verdampfenden Wassers in einer Platinschale, so wird kaum eine Gasentwickelung wahrgenommen; dieselbe tritt erst sichtbar ein, wenn die Lösung ziemlich weit auf dem Wasserbade abgedampft ist und folglich die Schwefelsäure im concentrirten Zustande einwirkt. Umrühren mit einem Glasstabe befördert sehr merklich die Gasentwickelung, sie geht jedoch nur sehr langsam von statten. Wendet man statt Schwefelsäure Salzsäure an, so beginnt die Entwickelung von Kohlensäure auch nur dann, wenn sich die Flüssigkeit concentrirt hat. Lässt man das Ganze unter Umrühren so lange auf dem Wasserbade, bis sich die Salzsäure vollständig verflüchtigt hat, so bleibt eine syrupdicke, nach dem Erkalten spröde und leicht zerreibliche Masse, welche in Wasser leicht löslich ist. Ueberlässt man die concentrirte Lösung der freiwilligen Verdunstung, so erhält man eine ziemlich reichliche Krystallisation von Traubensäure; der grösste Theil bildet jedoch eine syrupartige Säure, welche unter der Glocke zu einer durchsichtigen Masse eintrocknet, und deren Silbersalz die gleiche Menge Silber enthält, wie das traubensaure Silberoxyd. Während aber bei den Versuchen in der Röhre die Flüssigkeit vollkommen farblos bleibt, tritt bei dem Kochen und Eindampfen mit der Salz- oder Schwefelsäure stets eine dunkle Färbung ein.

Neben dem krystallisirbaren Desoxaläther bildet sich bei der Einwirkung des Natriumamalgams auf den Oxal-



ein syrupdicker, stark sauer
cher unter der Glocke nac
durchsichtigen Masse eintroc
tallisation. Diese Säure, w
unterscheidet sich von der T
durch das Verhalten zu K
überschüssigem Kalkwasser
sen Niederschlag in einige
durch Ammoniak keine Fä
Weinsäure unterscheidet sic
dass sie nicht krystallisirt,
kein schwer lösliches saure

0,497 Silbersalz diese
= 59,50 Ag.

Nach dieser Analyse l
sammensetzung, wie die T
würde mit denselben isome
werden kann, dass die Säur
falls eine von der Desoxa
derselben isomere sei, lass
weitere Untersuchungen die

Das Zerfallen der Des

in Weinsäure und Antiweinsäure zerlegt werden kann, so hat der eingeschlagene Weg auch zur künstlichen Darstellung der Weinsäure geführt. Es ist in hohem Grade wahrscheinlich, dass wenn der traubensaure oder weinsaure Aether der langsamen reducirenden Einwirkung des Natriumamalgams ausgesetzt wird, noch andere zur Gruppe der Fruchtsäuren gehörige Säuren erhalten werden können. So kann, wie schon Liebig*) bemerkt, durch Austreten von 2 At. Sauerstoff aus der Weinsäure Aepfelsäure entstehen. Mag man über die Constitution der Traubensäure verschiedener Ansicht sein, so muss ich doch daran festhalten, dass sich die Bildung der Desoxalsäure am einfachsten erklärt, wenn man annimmt, dass die Oxalsäure zunächst zu $C_{10}O_{10}$ reducirt wird und $C_{10}O_{10} + 3HO$ sich zu Desoxalsäure vereinigen, und dass der Aether an deren Bildung keinen Theil hat, indem er ja mit der neuen Säure verbunden bleibt; er dient nur dazu, die Oxalsäure in einer passenden Form der Einwirkung des Natriums zugänglich zu machen. Es würde dann weiter geschlossen werden können, dass die Verbindungen, welche zuerst durch Reduction der Kohlensäure unter Aufnahme der Elemente des Wassers entstehen, durch Austreten von Kohlensäure oder von Sauerstoff, oder von beiden zugleich in neue Verbindungen des Pflanzenreichs übergehen.

Die Ansicht, dass die Traubensäure oder Weinsäure eine gepaarte Oxalsäure darstellt, hat viel Wahrscheinlichkeit für sich; dafür spricht besonders das Zerfallen derselben in Oxal- und Essigsäure beim Schmelzen mit Kalihydrat. Bezeichnet man daher die Weinsäure mit $2HO, C_4H_4O_4, 2C_2O_3$, so lässt sich, in Betracht, dass auch die Desoxalsäure beim Erhitzen mit Kalihydrat Oxalsäure und Essigsäure liefert, die Desoxalsäure bezeichnen mit $3HO, C_4H_3O_4, 3C_2O_3$, und es würde sich die Eigenschaft der Weinsäure, 2 At., und die der Desoxalsäure, 3 At. Basen zu sättigen, leicht erklären. Aber dann sollte man erwarten, dass bei der Destillation des normalen Weinäthers Oxaläther gebildet werden müsste; diess ist aber nicht der

*) Annalen der Pharmacie 113, 13.

[redacted]

Fall. Ebenso wenig entsteht Oxaläther bei der Destillation des Desoxaläthers. Ich habe hier eine Angabe in meiner ersten Abhandlung zu berichtigen. Ich habe daselbst angegeben, dass sich der Desoxaläther in einer Retorte nicht ohne Zersetzung verflüchtigen lasse, indem er in eine scharfe, kohlige Masse verwandelt werde. Diese Angabe bezieht sich nur auf den syrupdicken Aether. Der Desoxaläther hinterlässt bei der Destillation nur eine Spur eines kohligen Rückstandes. Das Destillat ist dickölig, schmeckt bitter und giebt beim Schütteln mit Ammoniak kein Oxamid; es scheint aber auch keine Desoxalsäure zu enthalten; ich werde in einer späteren Abhandlung darauf zurückkommen. Aber auch angenommen, die Weinsäure verdanke ihre 2basische Natur 2 At. Oxalsäure, und es enthielte die Desoxalsäure 3 At. Oxalsäure, so könnte die Bildung der Desoxalsäure nur darin bestehen, dass zu diesen 3 At. Oxalsäure noch die Atomgruppe $C_4H_3O_4$ hinzutrete. Wenn man daran festhält, dass das Aethyloxyd an der Bildung der Desoxalsäure keinen Theil hat, so kann die Gruppe $C_4H_3O_4$ nur entstehen durch Reduction von 2 At. Oxalsäure zu C_4O. Treten hierzu die Elemente von 3 At. Wasser, so erhält man $C_4H_3O_4$. Bevor also die durch die Einwirkung des Natriumamalgams auf den Oxaläther erhaltene Masse mit Wasser in Berührung kommt, muss die Verbindung, welche den Desoxaläther bildet, aus $3AeO + C_4O, 3C_2O_3$ bestehen. Bei dem Uebergang der Desoxalsäure in Traubensäure muss dann 1 At. Wasser zersetzt werden, und während aus $C_4H_3O_4$ die Gruppe $C_4H_4O_4$ entsteht, wird 1 At. Oxalsäure durch den Sauerstoff des Wassers zu Kohlensäure oxydirt. Es ist aber in hohem Grade unwahrscheinlich, dass ein Theil Oxalsäure fast ganz reducirt werde, während ein anderer Theil unverändert bleibt, und ich glaube daher nicht, dass die Desoxalsäure schon fertig gebildete Oxalsäure enthält. Dass sich beim Schmelzen derselben mit Kalihydrat Oxalsäure bildet, ist noch kein Beweis, dass dieselbe schon als solche in der Desoxalsäure vorhanden. Wenn aber in der That die Desoxalsäure keine Oxalsäure enthält, so ist natürlich die Annahme derselben in der Weinsäure oder

Traubensäure ebenfalls nicht statthaft. Viel mehr Wahrscheinlichkeit hat die Annahme, dass durch die Einwirkung des Natriumamalgams aus 5 At. Oxaläther durch Verlust von 5 At. Sauerstoff ein zusammengesetzter Aether von der Zusammensetzung $5AeO + C_{10}O_{10}$ gebildet wird, und dass derselbe durch Aufnahme von 5 At. HO in 2 At. Weingeist und 1 At. Desoxaläther zerfällt,

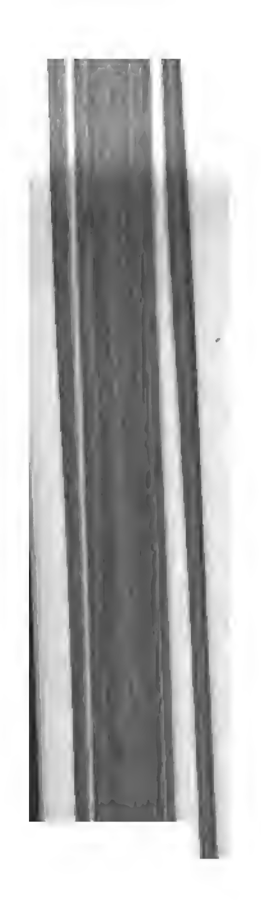
$$5AeO, C_{10}O_{10} + 5HO = 2(AeO, HO) + 3AeO, C_{10}H_3O_{13},$$

eine Annahme, welche jede Hypothese ausschliesst. In der folgenden Abhandlung werde ich Versuche anführen, welche ich zur Entscheidung dieser Frage angestellt, aber noch nicht beendigt habe.

Meine Zeit erlaubte es mir bis jetzt noch nicht, eine nähere Untersuchung der in Aether unlöslichen und in Wasser löslichen Masse vorzunehmen, welche bei der Einwirkung des Natriumamalgams auf den Oxaläther gebildet wird. Ich will jedoch erwähnen, da ich auf eine längere Zeit verhindert bin, die Versuche fortzusetzen, dass sich in derselben ein Körper vorfindet, der süss schmeckt, durch Hefe in Kohlensäure und Weingeist zerfällt, und Kupfersalze unter den bekannten Bedingungen reducirt, wie Trauben- und Fruchtzucker. Ich glaube mich daher zu der Annahme berechtigt, dass bei der Zersetzung des Oxaläthers auch ein gährungsfähiger Zucker entsteht, an dessen Bildung das Aethyloxyd ohne Zweifel einen wesentlichen Antheil hat.

Noch einige Worte über die Bildung des Ameisenäthers bei der Darstellung des Oxaläthers.

In der ersten Abhandlung in dieser Zeitschrift habe ich mitgetheilt, dass man bei der Darstellung des Oxaläthers nach der dort angegebenen Methode neben Oxaläther noch eine reichliche Menge Ameisenäther erhält und dass sich auch eine kleine Quantität Kohlensäureäther bilde; es konnten aber immer nur kleine Spuren des letzteren nachgewiesen werden, ja sehr oft war auch diess nicht möglich, woraus von selbst folgt, dass seine Bildung nicht im Zusammenhange mit der des Ameisenäthers steht.



Kürze die Hauptresultate ihr
ich anführen, dass der Zus
geist zu der Mischung, wen
stiegen, nicht nöthig ist, ind
weniger erhält, wenn man o
Weingeist die Destillation
führt; ja, man erhält eher
zuerst überdestillirt, eine
gelöst enthält. Zu dem er
reagirt, setzt man in klein
lensaures Kali so lange, bis
das kohlensaure Kali zieht
an und es bilden sich dan
obere ein Gemenge von A
und welche, so wie das Bra
unteren getrennt und der
in der ersten Abhandlung
wird.

Unterwirft man ein Ge
Oxalsäure mit 1¾ bis 2 P
Destillation und unterbrich
in dem die Bildung des A
etwas früher, indem man
entfernt, so enthält die
...liche Menge Aetherox

kann. Diese Entwickelung nimmt in dem Verhältnisse ab, als die Bildung des Ameisenäthers schwächer wird, und hört bei 160° ganz auf; was nun übergeht, ist reiner Oxaläther; jedoch geht mit dem Ameisenäther fortwährend Oxaläther über. Besonders im Anfange entweicht auch etwas Kohlenoxyd, aber nur wenig im Vergleich zur Kohlensäure, woraus hervorgeht, dass auch ein Theil Oxalsäure unabhängig von der Bildung des Ameisenäthers in Kohlensäure und Kohlenoxyd zerfällt. Unterwirft man ein Gemenge von reinem Oxaläther mit entwässerter Oxalsäure einer Destillation, so erhält man ebenfalls Ameisenäther, es gelingt aber nicht, den Oxaläther ganz in denselben überzuführen. Da der so erhaltene Ameisenäther von auffallender Reinheit ist und sich derselbe in sehr beträchtlicher Menge bildet, so kann man diese Methode benutzen zur Darstellung von reiner Ameisensäure, indem der Ameisenäther schon durch längeres Stehen und Schütteln mit Wasser ganz in Ameisensäure und Weingeist zerfällt. Zersetzt man die Oxalsäure unter Mitwirkung des Glycerins, und wendet man dasselbe nicht chemisch rein an, so hat die erhaltene Säure immer noch einen unangenehmen Fettgeruch, und deshalb gebe ich meiner Methode den Vorzug, indem sie auch einfacher ist.

II.

Ueber die Einführung von Wasserstoff in organische Verbindungen.

Von

N. Zinin.

(A. d. *Bullet. de l'acad. d. Sc. de St. Pétersbourg, t. III.*)

Am 16. November des vorigen Jahres hatte ich die Ehre, der Academie eine Arbeit über das Benzil vorzulegen, welche in dem am 31. December ausgegebenen



neu, denn z. B. die Verwan
zidin und von Acetylen in
Reactionen. Jetzt nun lese
am 3. April ausgegebenen
Chemie und Pharmacie p. 12
von Professor Kolbe, in w
Kurzem mit einer *neuen Vers*
die *directe Einführung* von W
ganische Verbindungen verm
amalgams bezwecke. In di
concreter Fall von einer di
stoff in organische Verbind
die Wirkung der Salzsäure
säure besprochen, und dies
eine noch unvollendete A
Wasserstoff in das aus Ben
bildete Benzoin, so wie
Salzsäure und Zink auf
In meiner letzten Arbeit i
wirkung von Chlorwasser
koholische Benzillösung B
die Reaction nicht zu weit ge
die Reaction weiter gehe
Benzoin sich erstrecken,
... eine neue Substanz. S

kochte die Flüssigkeit bis zur Hälfte ein, goss sie darauf von dem ungelöst gebliebenen Zink ab und vermischte sie mit Wasser, wodurch ein ölartiger Körper gefällt wurde, welcher bald zu einer krystallinischen Masse erstarrte. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man den Körper in reinem Zustande; die Ausbeute beträgt wenigstens eben so viel als das angewendete Benzoin. Der neue Körper kann in kleinen Quantitäten (ungefähr bis zu 8 Grm. auf einmal) überdestillirt werden, ohne dass dabei eine erhebliche Quantität zersetzt wird, und man kann sich daher der Destillation zur Reinigung bedienen. In kochendem starken Alkohol ist der Körper fast in jedem Verhältnisse löslich; in Aether ist er ebenfalls sehr leicht löslich, in Wasser aber unlöslich. Aus Alkohol krystallisirt er in rhombischen Tafeln; bei 55° C. schmilzt er. In der Zusammensetzung unterscheidet er sich vom Benzoin durch einen grösseren Wasserstoffgehalt, durch die Elementar-Analyse ist es aber ungemein schwierig, die Zahl der eingeführten Wasserstoffmoleküle auszumitteln, und ich musste daher zur Untersuchung der Umwandlungsproducte meine Zuflucht nehmen. Bis jetzt habe ich gefunden, dass durch die Einwirkung von Salpetersäure zwei Producte entstehen, ein weisser, in Wasser löslicher, blättrigkrystallinischer Körper, und ein in Wasser unlöslicher, aus Alkohol in feinen gelben Nadeln krystallisirender. Mit einem Ueberschusse von Brom behandelt giebt das hydrogenisirte Benzoin einen krystallinischen Körper.

Löst man Bittermandelöl in mit salzsaurem Gase gesättigtem Alkohol, fügt Zink hinzu und kocht das Gemisch, nachdem die stürmische Reaction vorüber ist, so sondert sich auf dem Boden des Gefässes ein schwerer ölartiger Körper ab, welcher beim Erkalten fest wird und eine harzartige Beschaffenheit annimmt. In Alkohol ist er fast unlöslich, in Aether dagegen sehr leicht löslich, und aus dieser Lösung setzt sich beim freiwilligen Verdampfen ein Theil desselben in farblosen Krystallgruppen ab, deren einzelne Individuen dreikantig zugespitzt erscheinen; der Rest scheidet sich als ölartige Masse aus, in welcher mit der Zeit ebenfalls dieselben Krystalle ent-



]

Umbildung des k

Die schon früher von C
achtung, dass sich durch K
in eine süssschmeckende St
des Zuckers, ausgenomme
wandeln lässt, haben C.
scher weiter verfolgt und
einen wirklich gährungsfähi
zuscheiden (Ann. d. Chem.

Die von Bindegewebe g
Salzsäure von Salzen befr
chen wurden mit starker S
von Kupferoxyd eintrat.
Lösung digerirte man mit
auf dem Wasserbad zum s
Weingeist vermischt, so la
stand, und die klare brau
der Abscheidung des Zuck
die ganze Zuckermenge fi

Dass diese Beobachtung nicht auch früher gemacht wurde, suchen die Verff. in dem Umstand, dass die Eigenschaft, Kupferoxyd zu reduciren, dem Zucker bei Behandlung mit starken Säuren länger verbleibe als die Gährungsfähigkeit.

Darnach gehört der Knorpel zur Classe der Glukoside oder wie die Verff. sich lieber ausdrücken der Saccharolyte. Was das andere Spaltungsproduct sei, haben die Verff. in jener Lösung nicht untersucht, aber sie stellten eine Anzahl Versuche an, um zu erfahren, ob sich vielleicht durch Aenderung in der Beschaffenheit des Harns nach reichlichem Knorpelgenuss eine Andeutung auf die Art der Zersetzung des Chondrins im thierischen Organismus ergeben werde. Sie fragten darnach: ist im Harn vermehrte Ausscheidung von Zucker und von Harnstoff vorhanden?

Dr. Fischer setzte sich 6 Tage lang auf ganz gleichmässige Kost, bei welcher Zucker, aber nicht Fleisch, vermieden wurde; als Getränk diente nur Wasser. In den letzten 3 Tagen genoss er ausser der constanten Kost täglich 500 Gr. Chondringelée (worin 36 Grm. trockne Substanz (bei 120⁰) enthalten waren) mit je 6¼ Grm. Kochsalz.

Die Untersuchung des dabei gelassenen Harns bewerkstelligte man so: Abscheidung des Zuckers nach Brücke's Methode, Lösung des Alkalisacharats und Fällung derselben mit Fehling'scher Kupferlösung; das Kupferoxydul wurde nach dem Auswaschen mit warmem Wasser in Eisenchlorid gelöst und das hierdurch entstandene Eisenchlorür mit übermangansaurem Kali austitrirt. Wie der Harnstoff ermittelt wurde, ist nicht angegeben.

Der Harn war während der ganzen Zeit der Versuche sauer wie sonst, am dritten Tage trübte er sich bald von einer unbekannten Substanz (Fett?).

Die Zusammensetzung des Urins geben die Verff. in folgender Tabelle:



Die Verff. schliessen dar
stoff und Zucker im Körper
nun nach den bisherigen Ana
des Chondrins etwa durch
repräsentirt an und sieht von
sich ausrechnen, dass die ol
von 72 Aeq. $\dot{H}$ und 8 At.
können in: 20 Aeq. Harnstoff
16 Aeq. Glykogen ($C_{12}H_{10}O_{10}$
Chondrin etwa 10,5 Grm. Ha

Wie weit die Wirklichk
hypothetischen übereinstimm
lehren.

I

Ueber das saure Kalk

Es ist bekanntlich ein
saurer oder übersaurer phos
del, welches durch Behandl
frischer, theils schon in Zu

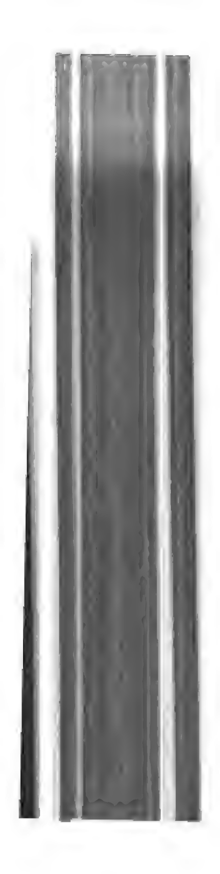
vorhanden ist, wenn man durch Zusatz von Säuren das sogenannte saure Phosphat darstellen will. Wenn man nun jeden Ueberschuss der zersetzenden Säure, sei sie Schwefel- oder Salzsäure, vermeiden will, und etwas weniger davon anwendet, als der Kalkgehalt zur Sättigung bedarf, so bleibt zwar nur ein wenig dreibasiges Phosphat unzersetzt, aber das Präparat enthält doch keinen sauren phosphorsauren Kalk, wie man gewöhnlich annimmt, sondern freie Phosphorsäure und der Kalk ist fast vollständig an die zersetzende Säure gebunden. Um diess nachzuweisen, hat der Verf. folgendes Verfahren eingeschlagen. (Pogg. Ann. CIX, 505.)

Es ist allerdings eine Thatsache, dass freie Phosphorsäure auf dreibasig phosphorsauren Kalk so einwirkt, dass sich saures Phosphat bildet und in Lösung geht. Diess geschieht aber nur, wenn entweder das basische Phosphat auf nassem Wege gefällt und nicht geglüht ist, oder letzteres vorausgesetzt, wenn die Phosphorsäure concentrirt ist und damit erhitzt wird. Diese Bedingungen sind aber nicht vorhanden bei der Bereitung des Fabrik-Productes und daher kommt es auch, dass sich in ihm kein saures Kalkphosphat vorfindet. Folgender Versuch lehrt diess.

Wird Knochenasche mit 48 p.C. Schwefelsäure von 1,85 spec. Gew. und der nöthigen Menge Wasser lange Zeit unter Ersatz des verdampften Wassers gekocht und nach dem Erkalten die Flüssigkeit mit Alkohol vermischt, so findet man in dem Filtrat nur 2,2 p.C. Kalk auf 20,52 p.C. Phosphorsäure, und da der Gyps völlig niedergeschlagen ist, so ergiebt sich also nur eine höchst unbedeutende Quantität löslichen sauren Kalkphosphats, das meiste ist freie Phosphorsäure.

Diese macht nun demnach den Werth des fraglichen Dünge-Präparates wesentlich aus. Laugt man dasselbe mit Wasser aus, so gehen Gyps, Chlorcalcium und Phosphorsäure in Lösung und im Rückstande bleiben phosphorsaurer Kalk, Eisenoxyd, Kohle, Gyps und Sand.

Wenn man daher eine Analyse machen will, um die im Düngepräparat lösliche Phosphorsäure zu bestimmen, so ist es am zweckmässigsten, dasselbe so lange mit



säure, wodurch phosphorsaure
in Lösung gehen, Kohle un
salzsaure Lösung fällt man n
niedergeschlagen wird, und
den Kalk durch Oxalsäure fäll
Gyps berechnen. Für genau
sen der phosphorsaure Kalk
felsäure besonders bestimmt
des Handelswerths genügt i
der durch Wasser ausziehbar

Das in Schönebeck fabr
nach dem Verf. in 100 Th. a

12,40	$\dddot{P}$	in Wasser löslich.
12,63	CaCl	
10,70	$\dot{C}a\dddot{S}$	
0,40	$\dot{C}a$ (an $\dddot{P}$ geb.)	
27,85	$\dot{H}$	

Analytisch

ben sorgfältige Untersuchungen H. Rose's doch dargethan (Pogg. CX, 120), dass ausser den schon bisher bekannten noch einige andere Schwefelmetalle unter geeigneten Umständen sehr gut als Ausscheidungsproducte von constanter Zusammensetzung und vollkommener Beständigkeit gewogen werden können. Die Metalle, deren Sulfurete diese willkommene Eigenschaft besitzen, sind *Mangan*, *Eisen*, *Zink*, *Blei* und *Kupfer*, und die geeigneten Umstände, unter denen die Bestimmung vorgenommen werden muss, folgende.

Man sammelt das auf gewöhnliche Weise durch Schwefelwasserstoff oder Schwefelammon ausgeschiedene Metallsulfuret auf einem Filter, unbekümmert darum, ob es während des Trocknens schon eine Oxydation erlitten oder nicht, schüttet dasselbe in einen Porzellan- oder Platintiegel und giebt dazu die durch Verbrennung des Filters erhaltene Asche und ein wenig Schwefelpulver. Der Tiegel wird hierauf mit einem Deckel bedeckt, der in der Mitte ein Loch hat und durch dieses ragt ein Entbindungsrohr aus Porzellan oder Platin bis wenig über den Boden des Tiegels hinein. Durch dieses Rohr lässt man einen Strom gut getrockneten Wasserstoffgases eintreten und erhitzt demnächst bis zur starken Rothgluth, indem man den Strom Wasserstoffs bis zur Erkaltung des Tiegels stetig unterhält*). Es ist für häufige Operationen dieser Art zweckmässig, sich einen besondern Apparat aufzustellen, etwa wie ihn der Verf. in seiner Originalmittheilung abgebildet hat, auf die wir hiermit verweisen.

Wie sich die verschiedenen Metalle beim Erhitzen mit Schwefel in einer Atmosphäre von Wasserstoff verhalten, soll im Nachstehenden auseinander gesetzt werden.

Mangan. Das in der Regel auf dem Filter ganz braun gewordene Schwefelmangan wird nach der in Rede stehenden Operation dunkelgrün oder bei sehr starkem Glühen schwarz und verhält sich ganz wie der Manganglanz des Mineralreichs. Es ist vollkommen luftbeständig, besteht

*) Bisweilen ist es rathsam, das Bestreuen mit Schwefelpulver und Glühen zu wiederholen.



feuerbeständigen gehört, dassei eine der geeigneten Manganve: ohne Wasserstoff einzuleiten, s von höherem Schwefelgehalt als je nach der Temperatur wechs(Grosse Krystalle von Mangani Glühen auf die erwähnte Art in stalt des Manganits.

Eisen. Das zu bestimmende sehr starken Rothgluth ausgeset ein Gemisch verschiedener Sch\ besteht aus reinem FeS, wirkt und löst sich leicht in Chlorw auf. Auch von diesem Metall l gan, verschiedene Oxydationsst langte Schwefelungsstufe umge'

Zink. Bei der Ueberführung einiger Salze des Zinks in S versäumen, einen ziemlichen pulver anzuwenden, denn das stoff ein wenig reducirt und v(in ZnS umgewandelt werden s(zu glühen. Sehr leicht gesch

rauchender Salpetersäure oder Salzsäure, bei welcher so leicht Verluste eintreten können.

Kupfer. Die zu der Umwandlung in Schwefelmetall geeigneten Verbindungen des Kupfers sind die Oxyde und andere Salze ohne feuerbeständige Säuren. Es entsteht stets Cu_2S und die Methode ist so bequem und zuverlässig, dass bei der Kupferbestimmung der Verf. sie bei weitem der jetzt üblichen vorzieht.

Unter den übrigen Metallen hat der Verf. noch einige in das Bereich der Untersuchung gezogen, aber sie nicht geeignet befunden, um auf ähnliche Weise in Sulfurete von constanter Zusammensetzung übergeführt zu werden.

Das Kobalt liefert Gemenge von Schwefelungsstufen, die je nach der Temperatur zwischen CoS_2, Co_2S_3, CoS und Co_2S liegen. Bei dunkler Rothgluth entsteht wesentlich CoS, welches ein schwarzes Pulver ist, bei starker Rothgluth wird es gelb wie Schwefelkies und bei Weissgluth schmilzt es zu einer gelben magnetischen Kugel.

Das Nickel geht gewöhnlich in ein geschmolzenes magnetisches Sulfuret Ni_2S von blassgelber Farbe und metallischem Glanz über (s. Arfvedson Pogg. Ann. I, 65); aber sehr oft entstehen Gemische von Schwefelmetallen und im Allgemeinen ist es nicht möglich, durch Glühen im Wasserstoffstrom ein Product von constanter Zusammensetzung zu erhalten.

Das Sulfuret des Cadmiums ist selbst bei geringer Hitze zu flüchtig.

Das Schwefelwismuth hält hartnäckig Wasser zurück und lässt, da es aus stark sauren Lösungen gefällt werden muss, Zweifel über seine der stöchiometrischen Formel entsprechende Zusammensetzung. Desshalb schlägt der Verf. vor, im Schwefelmetall den Metallgehalt durch Schmelzen mit Cyankalium zu ermitteln. Es ist dazu längeres Schmelzen erforderlich, bis alles Wismuth in eine Kugel geflossen ist und bei nachherigem Auswaschen mit Wasser kein schwarzes Pulver (Gemeng von Wismuth und Schwefelwismuth) neben den Metallkörnern sich bemerkbar macht. Das mit Wasser ausgelaugte Metall wird nachher mit schwachem und zuletzt mit starkem Alkohol aus-



Quecksilber kann zwar
werden, aber wenn man nic
zeugt ist, so bringt man es l
schieht leicht durch Behandl
erhitzter Kalilauge mit Chlo
durch Schwefelammon vollstä
Lösung weder freie fixe Alk
Salze anwesend sein.

Uranoxydul wird durch
serstoff gar nicht verändert.

II. Trennungsmethod

Nach Mittheilungen vor
292) lassen sich an einigen
anzuwendenden Scheidungsm
gen, die für die Genauigkei
der Analysen von erhebliche

In der Regel werden di
Sauerstoff von mehren der
moniak getrennt, so z. B.
Kalkerde, Magnesia und M
Trennung nur unter sorgfäl
meist auch nicht durch ein
...stelligen. Man kann d

moniaksalzen gekocht werden, wieder in Lösung gehen unter Austreibung von Ammoniak. Es muss also selbstverständlich so viel eines Ammoniaksalzes vorhanden sein, dass diese Umsetzung geschehen könne.

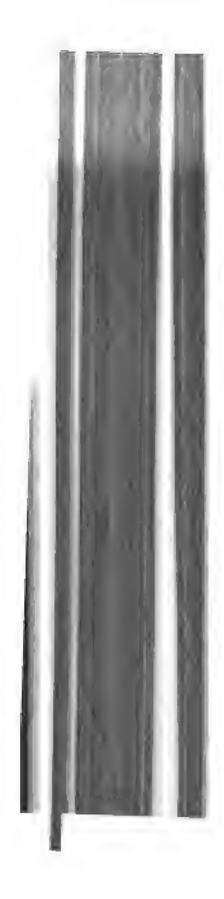
Die längere Zeit gekochte Thonerde ist so gelatinös, dass sie nur schwer auszuwaschen ist; aber Graf Schaffgotsch beseitigt diess dadurch, dass er die auf dem Filter befindliche Thonerde, nachdem die Lösung eben abgetropft ist, im Trockenschrank halb trocknet und dann mit heissem Wasser auswäscht. Sie wird dadurch mehr körnig und dichter und lässt sich viel leichter auswaschen, vorausgesetzt, dass man sie nicht zu stark trocknete, bis sie hornartig geworden.

1) *Thonerde und Eisenoxyd* lassen sich auf die angegebene Weise einfach und sicher von *Kalkerde, Magnesia* und *Manganoxydul* trennen und über die Schärfe der Scheidung giebt der Verf. folgende Notizen.

Die Trennung der Thonerde vom Kalk ist vollkommen genau, die von der Magnesia nicht so. Inzwischen bleiben von letzterer so unbedeutende Mengen bei der Thonerde, dass keine der andern Methoden vor dieser den Vorzug verdient. — Sind sehr geringe Mengen Magnesia und Kalk von viel Thonerde zu scheiden, so kann man auch die Lösung mit Weinsäure versetzen, ammoniakalisch machen und dann zuerst mittelst Oxalsäure den Kalk und hierauf mittelst Phosphorsäure die Magnesia ausfällen, auf die Fällung der Thonerde aber muss man wohl verzichten, wenn nicht eingeäschert werden soll.

Vom Manganoxydul gelingt die Trennung der Thonerde auf die oben angegebene Art zwar nicht so vollkommen, dass die Thonerde nicht einen schwachen Stich ins Röthliche zeigte, indessen nach dem Glühen ist sie weiss und selbst mit dem Löthrohr in ihr kein Mangan zu entdecken. Nur ist hier besonders darauf zu achten, dass ein hinlänglicher Ueberschuss von Salmiak in der Lösung sei und das Ammoniak nicht eher zugefügt werde, als bis die salzsaure Lösung gekocht, also alles etwaige Manganoxyd in Oxydul verwandelt ist.

Für die Trennung des Eisenoxyds von Kalk und



Eisenoxyd lässt sich m
Methode von Manganoxydul
Menge des letzteren gegen
Trifft das Umgekehrte zu,
noch anwendbar, nur muss
oxyd noch einmal in Salzsäu
wie vorher mit Ammoniak

Gesetzt, es seien die f
handen und Manganoxydul
so verfährt man am zweckm
Lösung mit Chlorgas, Aus
Oxyde mit Ammoniak im
man in kochender Salzsäure
lung mit Ammoniak wie vor
im Filtrat, Thonerde und

Zinkoxyd kann auf die
und Thonerde getrennt w
zu viel Zinkoxyd zurück.

2) Die beste Methode,
zu scheiden, besteht in der
rem Natron vermischten Fl
Wärme. Die purpurrothe L
kocht bis zur Verjagung d
ganoxyd aufs Filter gen

Weise wie Magnesia trennen und hierbei ist die relative Menge beider Basen ganz gleichgültig.

Sind Thonerde, Manganoxydul, Kalk und Magnesia von einander zu trennen, so oxydirt man durch Chlorgas, fällt zuerst Thonerde und Manganoxyd und dann die beiden letztern in salzsaurer Lösung für sich, wie oben angegeben, durch Ammoniak.

4) Trennung der Strontianerde von der Kalkerde.

Die beste Methode ist die alte Stromeyer'sche, welche auf der Unlöslichkeit des Strontianerdenitrats in absolutem Alkohol beruht; bedeutend genauer aber ist es, statt Alkohol ein Gemenge desselben mit einem gleichen Volum Aether anzuwenden. Letzteres löst nur $\frac{1}{10000}$, ersterer $\frac{1}{8500}$ des Strontiansalzes auf.

Man kann aber auch ein anderes Verfahren anwenden, welches indessen nach Herrn Oesten's Proben nur annähernde Resultate giebt (die Verluste an Strontiansalz betrugen zwischen 0,5 und 1,5 p.C.). Es ist dieses die Behandlung der gemischten Salze (seien sie in concentrirter Lösung oder fest als Sulfate vorhanden) mit einer nahezu gesättigten Lösung von schwefelsaurem Ammoniak, welche 50 Th. Salz gegen 1 Th. des Strontiannitrats in 200 Th. Wassers enthält. Sind die zu scheidenden Erd-Salze in concentrirter Lösung, so kann man die mit dem Ammoniaksulfat versetzte Lösung 12 Stunden hinstellen, sind sie aber als Sulfate vorhanden, so kocht man sie mit der Ammoniaksalzlösung unter zeitweiligem Ersatz des verdampften Wassers und ein wenig Ammoniaks. Bei dieser Operation bildet sich ein in der Lösung des schwefelsauren Ammoniaks unlösliches Doppelsalz von den Sulfaten des Ammons und der Strontianerde, welches leicht durch eine concentrirte Lösung von schwefelsaurem Ammoniak sich auswaschen lässt. Dasselbe muss nachher zuerst schwach, dann stark geglüht, und wenn sich etwas Schwefelstrontium gebildet hat, mit etwas Schwefelsäure nochmals erhitzt werden.

5) *Trennung des Kobalt- und Nickeloxyduls von einander und von andern Basen.*

Die Scheidung des Nickels vom Kobalt gelingt nach H. Rose (Pogg. Ann. CX, 411) nur vollständig nach Fischer's Methode mittelst salpetrigsauren Kalis, welche der Verf. nicht nach Stromeyer's Modification (s. dies. Journ. LXVII, 182), sondern auf folgende Art auszuführen empfiehlt. Man concentrirt die Lösung beider Oxyde stark und stumpft, wenn sie zu sauer ist, durch Kali ab, setzt eine concentrirte Lösung salpetrigsauren Kalis (nach Stromeyer bereitet) nebst Essigsäure hinzu, filtrirt nach 24 Stunden ab und wäscht den Niederschlag mit gesättigter Chlorkalium- oder schwefelsaurer Kalilösung aus. Zuletzt löst man das gelbe Doppelsalz in Salzsäure und fällt das Kobaltoxydul wie gewöhnlich durch Kali. Es hat sich nämlich herausgestellt, dass die Bestimmung des bei 100° getrockneten Kobaltoxyddoppelsalzes auf gewogenem Filter (nach Stromeyer's Vorschlag) ungenaue Resultate giebt. Die Trennung nach der angegebenen Art ist genauer als die von Liebig und Wöhler vorgeschlagene.

Man kann auch Nickel vom Kobalt nach Gibbs durch Bleisuperoxyd trennen und die Resultate sind sehr befriedigend. Es wird die wässerige Lösung mit dem braunen Bleioxyd gekocht und wiederholt der braune Niederschlag mit kochendem Wasser erschöpft. Aus dem Filtrat muss ein wenig gelöstes Bleioxyd durch Schwefelwasserstoff entfernt werden, ehe man das Nickel ausfällt. Das Gemenge von Bleisuperoxyd und Kobaltoxyd wird in Salzsäure unter Zusatz von etwas Alkohol gelöst und die vom Chlorblei und Bleisulfat abgegossene Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff vom Blei befreit, schliesslich Kobaltoxydul durch Kali gefällt und im Wasserstoffstrom reducirt.

Auf dieselbe Weise lässt sich auch *Kobalt* vom *Zink* trennen, wiewohl das Zinkoxyd eine sehr geringe Spur Kobaltoxyd zurückhält.

Von *Eisenoxyd* und der *Thonerde* lässt sich Kobaltoxydul am besten durch Kochen in essigsaurer Lösung scheiden,

während die Abscheidung des *Nickeloxyduls* auf dieselbe Weise weniger vollständig gelingt.

Von *Magnesia* scheidet man *Kobaltoxydul* durch Fällen mit Schwefelammon und Kochen der ammoniakalischen Lösung bis zur Verflüchtigung des freien Ammoniaks. Nach Zusatz eines Tropfens Schwefelammons und Ammoniaks wird filtrirt. — Soll *Nickel* von Magnesia getrennt werden, so neutralisirt man die Lösung mit Ammoniak nach Zusatz von Salmiak, fällt durch Schwefelwasserstoffgas und filtrirt schnell.

Kalkerde kann auf die eben erwähnte Art von Kobalt- und Nickeloxydul geschieden werden, aber auch durch verdünnte Schwefelsäure und einen richtig getroffenen Zusatz von Alkohol. Doch dürfen nicht zu viel fremde Salze anwesend sein.

6) *Fällung des Nickeloxyduls durch Schwefelammon.*

Die Operation ist bekanntlich unangenehm wegen der Löslichkeit des Schwefelnickels in Schwefelammon. Man kann sie vermeiden, wenn die nur eben schwach ammoniakalische Lösung mit Schwefelwasserstoff rasch gefällt und unter möglichstem Luftabschluss filtrirt wird. Nur dann löst sich leicht Schwefelnickel, wenn es mit einem Polysulfuret des Ammons in Berührung ist.

7) *Bestimmung des Kupfers als Rhodanür.*

Diese Methode liefert sehr gute Resultate, und man kann mittelst derselben das Kupfer von allen Oxyden, die sonst durch Schwefelwasserstoff vom Kupfer getrennt werden, scheiden. Nur ist das Kupferrhodanür nicht ganz so unlöslich als das Schwefelkupfer. Die Lösung, aus welcher man es fällt, darf nicht zu stark sauer sein. Sehr empfehlenswerth ist diese Trennungsmethode zur Scheidung des Kupfers vom Zink, Cadmium und Eisen. Ehe man das Schwefelcyankalium zur Lösung zusetzt, wird erst wässrige schweflige Säure zugefügt und etwas erwärmt. Das Kupferrhodanür, nach 24 Stunden filtrirt, wird entweder auf gewogenem Filter als solches bestimmt oder mit Schwefelpulver im Wasserstoffstrom geglüht (s. oben).

8) *Bestimmung und Trennung des Bleis als Superoxyd.*

Diese von Rivot, Beudant und Daguin empfohlene Methode gestattet zwar unter allen Umständen eine vollständige Abscheidung des Bleis aus der Lösung, in manchen Fällen auch eine Trennung von einigen Oxyden, in keinem Fall aber darf man aus dem Gewicht des ausgeschiedenen Superoxyds das Gewicht des Bleis berechnen wollen. Letzteres ist desshalb unthunlich, weil stets eine unbestimmte Menge Chlorblei beim Superoxyd bleibt, welche auch durch langes Fortbehandeln mit Chlor nicht in Superoxyd übergeht. Ist Schwefelsäure anwesend, so bleibt auch ein Antheil Bleisulfat unzersetzt. Da nun überdiess ein Theil des Bleisuperoxyds so hartnäckig an den Wänden des Glasgefässes anhaftet, dass man ihn nur mittelst Salzsäure loslösen kann, so bestimmt man am zweckmässigsten das ganze Superoxyd auf diese Weise, dass man es durch Schwefelsäure und Alkohol aus der salzsauren Lösung niederschlägt.

Wenn aber gewisse Basen da sind, deren essigsaure Lösung für sich keineswegs durch Chlorgas verändert wird, so nimmt von diesen doch das niederfallende Bleisuperoxyd eine Quantität in Verbindung auf, wovon es durch Auswaschen nicht zu befreien ist. Dahin gehören Kupferoxyd, Cadmium- und Zinkoxyd.

9) *Trennung und Bestimmung des Wismuthoxyds.*

Unter allen Methoden für die Trennung und Bestimmung des Wismuthoxyds zieht der Verf. die als basisches Chlorwismuth vor. Diese Verbindung ist in schwachen Säuren so unlöslich, dass das Waschwasser durch Schwefelwasserstoff nicht gefärbt wird, wenn gewisse Vorsicht geübt wird. Zur Abscheidung verfährt man wie folgt.

Die stark concentrirte salpetersaure Lösung wird, wenn allzusauer, durch Kali oder Ammoniak etwas abgestumpft und mit einer Lösung eines alkalischen Chlormetalls, zuletzt mit viel Wasser vermischt. Nach dem Absetzen des Niederschlages prüft man einen Theil der

decantirten Lösung, ob viel Wasser noch Trübung veranlasst.

Das niedergefallene Salz hat, bei 100° getrocknet, die Zusammensetzung $BiCl_3 + 2\dddot{B}i$ und wird als solches auf gewogenem Filter bestimmt, nachdem man den Niederschlag auf dem Filter mit kaltem Wasser so lange ausgewaschen hatte, bis das Durchlaufende Lakmuspapier nicht mehr röthet. Längeres Auswaschen veranlasst zwar keinen Verlust an Wismuth, wohl aber an Chlor. Ist diess geschehen, so kann natürlich das Oxychlorid nicht mehr als solches gewogen werden, und dann ist es am bequemsten, es mit Cyankalium zu schmelzen (s. oben).

Diese Bestimmungsmethode wird beeinträchtigt durch die Anwesenheit von Schwefelsäure und Phosphorsäure, welche beide als basische Salze sich dem Oxychlorid beimengen; aber die völlige Abscheidung des Wismuths aus der Lösung wird dadurch nicht gehindert.

Besonders empfehlenswerth ist diese Scheidungsmethode des Wismuths von den Oxyden des Kupfers, Zinks, Cadmiums und Kobalts. Nur Eisenoxyd darf man so nicht trennen wollen. Auch die Trennung des Bleis hat wegen der Schwerlöslichkeit des Chlorbleis einige Schwierigkeiten; sie gelingt indess noch besser als die vom Verf. früher empfohlene der Trennung beider Chloride in Lösung vermittelst absoluten Alkohols, wenn man folgendes Verfahren einhält.

Die ziemlich concentrirte Lösung beider Oxyde wird mit so viel Salzsäure versetzt, dass ein Theil Chlorblei sich abscheidet, aber alles Wismuth gelöst bleibt. Letzteres ist der Fall, wenn die klare Flüssigkeit nach Zusatz einiger Tropfen Wassers sich nicht sogleich trübt. Man giesst nun zu der über dem Niederschlag stehenden Lösung verdünnte Schwefelsäure, rührt um und setzt Alkohol von 0,8 spec. Gew. hinzu. Nach längerem Stehen filtrirt man das Bleisulfat ab und wäscht es mit salzsäurehaltigem, schliesslich mit reinem Alkohol aus. Das Filtrat wird sogleich durch Zusatz von viel Wasser gefällt und das hierbei erhaltene Gemisch von basisch-schwefelsaurem

[redacted]

und salzsaurem Wismuthoxyd mit Cyankalium reducirt. Es ist bei diesem Verfahren hauptsächlich eine Vorsicht zu gebrauchen, dass man nämlich nicht durch übermässigen Zusatz von Salzsäure etwas Bleisulfat löst.

10) *Trennung und Bestimmung des Quecksilbers.*

Die gewöhnlichen Methoden der Bestimmung dieses Metalls sind dessen Niederschlagung als Schwefelverbindung und dessen Reduction vermittelst Zinnchlorür zu Metall; auch hat man die Reductionsmethode mittelst phosphoriger Säure und ameisensauren Alkalis benutzt und schliesslich auch durch Glühhitze das Metall aus mehreren seiner Verbindungen abgeschieden. Der Verf. hat alle diese Methoden einer häufig wiederholten Prüfung unterworfen und empfiehlt davon nur drei, von denen die eine am häufigsten Anwendung finden kann und die zuverlässigste ist; es ist diess die Reduction mittelst phosphoriger Säure zu Chlorür (Pogg. Ann. CX, 529). Die anderen beiden sind die Bestimmung als Schwefelmetall und die Abdestillation des Metalls.

Das Reductionsverfahren mit Zinnchlorür bringt viele Fährlichkeiten mit sich, wenn man nicht sehr umsichtig und reinlich arbeitet, und das mittelst ameisensauren Alkalis noch weit mehr, weil nicht nur freie Salzsäure, sondern auch alkalische Chlormetalle die Einwirkung der Ameisensäure ganz paralysiren.

Die Ueberführung irgend einer gelösten Quecksilberverbindung in Chlorür ist leicht zu bewerkstelligen, wenn die salzsäurehaltige Lösung mit phosphoriger Säure bei gewöhnlicher Temperatur etwa 12 Stunden hingestellt wird. Es kann dieselbe auch bis ungefähr $+60^0$ erwärmt werden, aber nöthig ist es nicht. Das ausfallende Chlorür setzt sich gut ab, wenn die Lösung stark angesäuert war, und lässt sich gut filtriren. Selbst bei Anwesenheit von viel Salpetersäure in nicht zu concentrirten Flüssigkeiten findet so vollständige Ausscheidung des Calomels statt, dass das Filtrat keine Spur Quecksilber mehr enthält. — Als Reductionsmittel dient die saure Flüssigkeit, welche durch Zerfliessen des Phosphors an der Luft entsteht.

Das mit heissem Wasser ausgewaschene Quecksilberchlorür ist sehr geeignet zur Wägung, nur darf es nicht höher als bei 100° getrocknet werden.

Die verschiedenen Versuche über den Einfluss fremder Substanzen auf die Ausfällbarkeit des Quecksilbers mittelst der phosphorigen Säure haben ergeben, dass saure Flüssigkeiten am günstigsten sind, namentlich die, welche Salzsäure enthalten, und dass alkalische Chlormetalle keineswegs der Fällung hinderlich sind.

Durch phosphorige Säure die Quecksilberverbindungen bei Kochhitze in Metall überzuführen, ist durchaus nicht rathsam, weil sehr leicht etwas Chlorür unreducirt bleibt und sich dem Metall beimengt.

Die Bestimmung durch phosphorige Säure als Chlorür hat überdiess vor anderen Trennungsmethoden den Vortheil, dass sie in viel mehr Fällen und bei Metallgemischen anwendbar ist, bei denen die anderen ihren Dienst mehr oder weniger versagen. So gelingt z. B. sehr gut die Trennung vom Kupfer, ohne dass man bei gewöhnlicher Temperatur die Einmischung eines Kupferoxydulsalzes zu fürchten hätte; ferner vom Wismuth in hinreichend salzsaurer Lösung; vom Cadmium- und Zinkoxyd und ebenso vom Antimonoxyd bei Anwesenheit von Weinsäure und von den Säuren des Arsens. Dagegen lässt sich das Bleioxyd auf diese Weise nicht trennen, weil stets Chlorblei dem Quecksilberchlorür beigemengt bleibt.

Bleioxyd ist leicht von *Quecksilberoxyd* zu scheiden durch hinreichende Schwefelsäure und Alkohol ($\frac{1}{8}$ vom Volum der Salzlösung), indem man das Bleisulfat mit Weingeist auswäscht, der etwas verdünnte Schwefelsäure enthält.

Silberoxyd trennt sich vom *Quecksilberoxyd* nur in verdünnter Lösung durch Salzsäure. Auch ist ein zu grosser Ueberschuss der Säure zu vermeiden und das von der überstehenden Lösung befreite Chlorsilber mit etwas Salpetersäure zu erhitzen, mit Wasser und etwas Salzsäure zu versetzen. Letzteres befolgt man auch, wenn mit dem Chlorsilber etwa Calomel sich ausschied aus Quecksilberoxydulhaltigen Lösungen. Es ist aber zu bemerken, dass

Lösungen, die salpetersaure Salze von Silber- und Quecksilberoxyd enthalten, bei Zusatz von nur wenig Salzsäure oder Kochsalz keinen Niederschlag geben, erst muss alles Quecksilberoxyd in Chlorid verwandelt sein:

Die Abdestillation des Quecksilbers lässt sich leicht nur aus oxydirten Verbindungen, aus anderen flüchtigen nur mit gehöriger Vorsicht bewerkstelligen; Quecksilberjodid dagegen entzieht sich stets zu einem Antheil der Zerlegung, wenn man es mit starken Basen erhitzt.

Die beste Methode der Destillation ist folgende: in einem schwerschmelzbaren Glasrohr von 1½ Fuss Länge füllt man in das hinten zugeschmolzene Ende ein wenig Natronbicarbonat, dann gebrannten Marmor, hierauf das Gemisch der zu untersuchenden Quecksilberverbindung mit reiner Kalkerde und schliesslich wieder eine lange Schicht reiner Kalkerde, das offene Ende wird ausgezogen, umgebogen und unter Wasser getaucht. Die Erhitzung geschieht wie bei organischen Analysen. Die Kohlensäure des erhitzen Bicarbonats treibt zuletzt alles Quecksilbergas aus der Röhre. Das unter dem Wasser angesammelte Quecksilber trocknet man mit Fliesspapier ab und stellt es über Schwefelsäure.

Der anzuwendende Kalk muss wasserfrei sein, denn sein Wassergehalt wird in hoher Temperatur durch Quecksilber zersetzt und man findet in der Vorlage neben Quecksilber auch Oxydul. Ganz besonders schädlich ist Kalkhydrat bei Analyse des Schwefelquecksilbers, weil die Wasserdämpfe das Schwefelcalcium zerlegen, es geht dann Schwefelwasserstoff mit über und das blanke Quecksilber wird wieder zu Schwefelmetall. Es ist bei Analyse der Sulfurete auch zweckmässig, das Natronbicarbonat durch Magnesit zu ersetzen.

Sind Jodquecksilberverbindungen zu analysiren, so gelingt diess am besten durch analoge Behandlung mit fein vertheiltem Kupfer. Die Anordnung im Rohr von hinten nach vorn ist: Natronbicarbonat, Kupferdrehspähne, Gemisch der Substanz mit feinem Kupferpulver, endlich lange Schicht von Kupferdrehspähnen.

VI.

Chemische Untersuchung der neuen Natronquelle zu Weilbach im Herzogthum Nassau.

Von

Prof. Dr. R. Fresenius,
Herzoglich Nass. Geh. Hofrath.

(Aus d. Jahrb. d. Vereins f. Naturkunde im Herzogth. Nassau. Heft XV, p. 124. Vom Verf. mitgetheilt.)

A. Physikalische Verhältnisse.

Schon lange war bei dem Bade *Weilbach* eine Mineralquelle bekannt, welche einige hundert Schritte nordöstlich von dem Schwefelbrunnen in einem sumpfigen Terrain zu Tage trat. Die Quelle war jedoch nicht gefasst, das Wasser derselben konnte somit nicht rein erhalten werden und blieb mehr oder weniger unbeachtet.

Vor zwei Jahren unternahm ich im Auftrage des Herzoglich Nassauischen Finanzcollegiums eine qualitative Prüfung des so weit thunlich rein geschöpften Wassers und da sich hierbei ein nicht unbedeutender Gehalt an doppelt-kohlensaurem und schwefelsaurem Natron sowie an Chlornatrium ergab, so fand sich das Herzogl. Finanzcollegium bewogen, die Quelle fassen zu lassen.

Nachdem durch Anlage eines Abzugskanales das sumpfige Terrain entwässert war, wurde die Fassung mittelst eines auf einem Roste ruhenden, unten offenen, oben geschlossenen Fasses bewerkstelligt. Aus einem in dem oberen Boden desselben befestigten Bleirohre tritt das Wasser zu Tage und fliesst aus einem angefügten Messingrohre in ruhigem Strahle aus. Die Quelle befindet sich in einer mässigen, mit Rasen angelegten Bodenvertiefung. Das ausfliessende Wasser wird durch den oben genannten Kanal abgeleitet.

Nachdem die Fassung beendigt war, und die Quelle etwa ein halbes Jahr lang ohue alle Unterbrechung reines Wasser geliefert hatte, begab ich mich am **10. Juli 1860** nach Weilbach, um die vollständige Analyse des Mineralwassers vorzubereiten.

Rings um die Quelle, wo während des Fassens Wasser eingesickert und verdunstet war, fand ich an dem damals noch nicht geebneten Boden reichliche, der Hauptsache nach aus schwefelsaurem Natron bestehende Salzauswitterungen. Am Abfluss der Quelle bildet sich eine geringe Menge röthlichbraunen Ochers, von dem sich jedoch noch keine zur Analyse hinlängliche Menge sammeln liess. — Bemerkenswerth ist, dass die Quelle ein Anziehungspunkt für die wilden Tauben der Umgegend ist und von jeher war, was sich bei der Nähe des Mains aus dem blossen Bedürfniss der Tauben nach Wasser nicht erklären lässt.

Am 10. Juli 1860 lieferte die Quelle in der Minute 3240 C.C., also etwa 3¼ Liter Wasser, dagegen kein oder fast kein freies Gas.

Das Wasser erscheint vollkommen klar, riecht schwach nach Schwefelwasserstoff, schmeckt weich, gar nicht unangenehm. Freie Kohlensäure enthält es sehr wenig; verräth diess schon der nicht prickelnde Geschmack, so tritt es noch deutlicher beim Schütteln des Wassers in halbgefüllter Flasche hervor. Es entweicht dabei nur wenig Gas; das entbundene riecht sehr deutlich nach Schwefelwasserstoff.

Beim Stehen in nicht ganz angefüllten Flaschen trübt sich das Wasser allmählich schwach und setzt nach längerem Stehen anfangs einen gelblichweissen, später einen mehr röthlichbraunen geringen Niederschlag ab. Die erste Ausscheidung ist kieselsaures Eisenoxyd mit Spuren von phosphorsaurem Eisenoxyd, die letztere vorzugsweise Eisenoxydhydrat. Beim Kochen liefert das Wasser sogleich einen geringen bräunlichgelben Niederschlag.

Die Temperatur der Quelle betrug am 10. Juli 1860 bei 15° R. = 18,75° C. Luftwärme 10° R. = 12,5° C.

Das spec. Gew. des Wassers, bei 14,5° C. bestimmt, ergab sich gleich 1,00259.

B. Chemische Verhältnisse.

Zu den wesentlichsten Reagentien verhält sich das Wasser der Natronquelle folgendermaassen:

Ammon trübt das Wasser anfangs nicht.

Oxalsaures Ammon bewirkt starke Trübung.

Chlorbaryum veranlasst eine sehr starke, bei Zusatz von Salzsäure nicht verschwindende Trübung.

Säuren bewirken ganz schwache Kohlensäureentbindung.

Salpetersaures Silberoxyd unter Zusatz von Salpetersäure erzeugt einen sehr starken Niederschlag.

Mit *Kupferchlorid* sowie mit essigsaurem *Bleioxyd*, welch letzteres einen weissen Niederschlag mit einem Stich ins Bräunliche giebt, lässt sich der geringe Gehalt des Wassers an Schwefelwasserstoff eben noch entdecken.

Die *qualitative Analyse* des Mineralwassers ergab folgende Bestandtheile:

Basen.	Säuren.
Natron.	Schwefelsäure.
Kali.	Kohlensäure.
Ammon.	(Phosphorsäure).
Lithion.	Kieselsäure.
(Baryt).	(Salpetersäure).
(Strontian).	(Borsäure).
Kalk.	Chlor.
Magnesia.	Brom.
(Thonerde).	Jod.
Eisenoxydul.	Schwefelwasserstoff.
Manganoxydul.	(Fluor).

Die eingeklammerten Bestandtheile waren in so geringen Mengen vorhanden, dass es nicht möglich war, dieselben quantitativ zu bestimmen.

Der durch Eindampfen von 14 Liter Wasser in einer kleinen tubulirten Retorte erhaltene Rückstand, in der Retorte selbst allmählich zum Glühen erhitzt, zeigte keine wahrnehmbare Schwärzung. Organische Materien sind somit nicht oder nur in überaus kleinen Spuren vorhanden.

[redacted]

In Betreff der nach §. 211 meiner „Anleitung zur qualitativen chemischen Analyse", X. Aufl., vorgenommenen Nachweisung des Fluors bemerke ich, dass die auf dem Uhrglase hervorgebrachte Aetzung nur nach dem Anhauchen sichtbar war.

Die *quantitative Analyse* wurde in allen Theilen doppelt ausgeführt. Die Methode der Untersuchung war die, welche ich in meiner „Anleitung zur quantitativen Analyse", IV. Aufl., §. 206 ff., beschrieben habe.

Das Wasser zu fast allen Bestimmungen wurde von mir am 10. Juli 1860 der Quelle entnommen und in mit Glasstopfen verschlossenen Flaschen nach Wiesbaden transportirt. Die zur Bestimmung der in kleinster Menge vorhandenen Bestandtheile verwendete grosse Wassermenge liess mein Assistent, Herr Rudolph Röhr, unter seiner Aufsicht am 18. October desselben Jahres füllen.

I. Originalzahlen in Grammen.

1) *Bestimmung des Chlor-, Brom- und Jodsilbers zusammen.*

150,886 Wasser, unter Zusatz von Salpetersäure mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt, lieferten 0,4664 Niederschlag, gleich 3,08975 p.M.

2) *Bestimmung des Broms.*

26380 Wasser wurden nach §. 209, 7. a. behandelt, und das Jod nach §. 169 (227) abgeschieden. Die davon befreite Lösung lieferte 1,5881 Chlor- und Bromsilber. 1,4701 hiervon nahmen beim Schmelzen im Chlorstrom um 0,0078 ab. Hieraus berechnet sich der Gehalt an Brom zu 0,00057 p.M.

3) *Bestimmung des Jods.*

Die bei der Abscheidung des Jods aus 26380 Wasser erhaltene, schön violette Lösung von Jod in Schwefelkohlenstoff wurde mit verdünntem Chlorwasser versetzt bis eben zur vollständigen Entfärbung. Das entstandene Fünffach-Chlorjod liess man auf Jodkaliumlösung wirken und bestimmte die dadurch in Freiheit gesetzten 6 Aeq. Jod

(wovon nur 1 Aeq. aus dem Mineralwasser stammte) nach der Bunsen'schen Methode. Die verwendete Auflösung von Jod in Jodkalium enthielt in 100 C.C. 0,09988 Jod; 10 C.C. der verdünnten Auflösung von schwefliger Säure entsprachen 7,8 C.C. der Jodlösung. Es wurden zugesetzt 10 C.C. schweflige Säure und zum Zurücktitriren verwendet 6,25 C.C. Jodlösung. Die Differenz betrug somit 1,55 C.C. Jodlösung; ihr Gehalt an Jod gleich 0,001548, dividirt durch 6 giebt 0,000258, d. h. die in 26380 Wasser enthaltene Jodmenge. Hieraus berechnet sich der Gehalt an Jod zu 0,00001 p.M.

4) *Bestimmung des Chlors.*

Die Gesammtmenge des Chlor-, Brom- und Jodsilbers beträgt nach 1 3,0897500 p.M.

Hiervon ist abzuziehen		
die 0,00057 Brom entsprechende Menge Bromsilber =	0,0013400	
die 0,00001 Jod entsprechende Menge Jodsilber =	0,0000185	
Summa		0,0013585 „
Es bleibt somit Chlorsilber		3,0883915 p.M.
entsprechend Chlor		0,76356 „

5) *Maassanalytische Controle der Bestimmungen* 1 *bis* 4.

0,00057 Brom entsprechen $\frac{1}{10}$ Normalsilberlösung	0,071 C.C.
0,00001 Jod entsprechen	0,008 „
0,76356 Chlor entsprechend	21,533 „
Im Ganzen	21,612 C.C.
Gebraucht wurden zu 1000 Wasser:	
a) 21,601 — b) 21,549 C.C. Im Mittel	21,575 „

6) *Bestimmung des Eisenoxyduls.*

7174,5 Wasser gaben 0,0123 Eisenoxyd, entsprechend Eisenoxydul	0,00154 p.M.
6890,0 Wasser gaben 0,0120 Eisenoxyd, entsprechend Eisenoxydul	0,00157 „
Mittel	0,00156 p.M.

7) *Bestimmung des Manganoxyduls.*

6890,0	Wasser gaben 0,0029 Manganoxydul-oxyd, entsprechend Manganoxydul	0,00039 p. M.
26380	Wasser gaben Schwefelmangan, nach H. Rose's Methode in Wasserstoffstrom geglüht, 0,0101, entsprechend Manganoxydul	0,00031 „

Da bei der ersten Methode die Menge des zur Wägung gekommenen Manganoxyduloxyds so gering war, so glaube ich der Wahrheit näher zu kommen, wenn ich nicht das Mittel beider Bestimmungen nehme, sondern die letzte als die richtige betrachte.

8) *Bestimmung des Kalks.*

7174,5	Wasser gaben 0,7307 kohlensauren Kalk, entsprechend Kalk	0,05493 p. M.
6890,0	Wasser gaben 0,6706 kohlensauren Kalk, entsprechend Kalk	0,05450 „
	Mittel	0,05472 p. M.

9) *Bestimmung der Magnesia.*

7174,5	Wasser gaben 0,6859 pyrophosphorsaure Magnesia, entsprech. Magnesia	0,03445 „
6890,0	Wasser gaben 0,6603 pyrophosphorsaure Magnesia, entsprech. Magnesia	0,03453 „
	Mittel	0,03449 p. M.

10) *Bestimmung der Kieselsäure.*

2392,26	Wasser gaben 0,0296 Kieselsäure =	0,01237 „
2437,45	„ „ 0,0297 „ =	0,01218 „
	Mittel	0,01228 p. M.

11) *Bestimmung der Schwefelsäure.*

605,7	Wasser gaben 0,2661 schwefelsauren Baryt, entsprechend Schwefelsäure	0,15105 p. M.
1600,0	Wasser gaben 0,7066 schwefelsauren Baryt, entsprechend Schwefelsäure	0,15151 „
	Mittel	0,15128 p. M.

12) *Bestimmung des Chlorkaliums, Chlornatriums und Chlorlithiums zusammen.*

1005,05 Wasser gaben 2,5855 Chloralkalimetalle	= 2,57251	p. M.
1166,0 Wasser gab. 2,9981 Chloralkalimetalle	= 2,56775	„
Mittel	2,57013	p. M.

13) *Bestimmung des Kalis.*

Obige Chloralkalimetalle aus 1005,05 Wasser gaben 0,1570 Kaliumplatinchlorid, entsprechend Kali	0,03011	p. M.
Obige Chloralkalimetalle aus 1166 Wasser gaben 0,1785 Kaliumplatinchlorid, entsprechend	0,02950	„
Mittel	0,02981	p. M.

14) *Bestimmung des Lithions.*

26380 Wasser wurden nach §. 209. 7 behandelt. Das Chlorlithium wurde zuerst als solches gewogen. Man erhielt 0,1830, entsprechend Lithion	0,00244	p. M.
Alsdann wurde das Chlorlithium nach §. 100 in phosphorsaures Lithion übergeführt und als solches gewogen. Man erhielt 0,1622 phosphorsaures Lithion, entsprechend Lithion	0,00238	„

Da ich mich durch besondere Versuche überzeugt hatte, dass die letztere Bestimmungsmethode sehr genaue Resultate liefert, so ziehe ich die mittelst derselben ermittelte Zahl der aus dem Chlorlithium abgeleiteten vor, da dessen hygroskopische Beschaffenheit ein genaues Wägen fast unmöglich macht.

15) *Bestimmung des Ammons.*

4005,8 Wasser gaben 0,2004 Ammoniumplatinchlorid, entsprechend Ammon	0,00615	p. M.
Das Ammoniumplatinchlorid lieferte 0,0920 Platin, entsprechend Ammon	0,00612	„
Mittel	0,00614	„

16) *Bestimmung der Gesammtkohlensäure.*

Der aus 327,25 Wasser entstandene Niederschlag der kohlensauren alkalischen Erden erforderte 18,93 C.C. Normalsalzsäure, entsprechend Kohlensäure	1,27261	p.M.
Der aus 339,01 Wasser entstandene Niederschlag der kohlensauren alkalischen Erden erforderte 19,37 C.C. Normalsalzsäure, entsprechend Kohlensäure	1,25701	„
Mittel	1,26481	p.M.

17) *Bestimmung des Schwefelwasserstoffs.*

Die Bestimmung des Schwefelwasserstoffs wurde an der Quelle selbst vorgenommen. Man verwendete eine Jodlösung, welche in 1 C.C. 0,001 Jod enthielt. Zu 998 Wasser wurden gebraucht a) 2,5, b) 2,6 C.C. derselben. Hieraus berechnet sich der Gehalt an Schwefelwasserstoff zu 0,00034 p.M.

18) *Bestimmung des Gesammtrückstandes.*

500 Wasser gaben bei 180° C. getrockneten Rückstand 1,3489, entsprechend	2,69780	„
308,98 Wasser gaben bei 180° C. getrockneten Rückstand 0,8301, entsprechend	2,68655	„
Mittel	2,69218	p.M.

II. Berechnung der Analyse.

1) *Schwefelsaures Kali.*

Kali ist vorhanden	0,02981	p.M.
bindend Schwefelsäure	0,02531	„
zu schwefelsaurem Kali	0,05512	p.M.

2) *Schwefelsaures Natron.*

Schwefelsäure ist vorhanden	0,15128	p.M.
Davon ist gebunden an Kali	0,02531	„
Rest	0,12597	p.M.
bindend Natron	0,09763	„
zu schwefelsaurem Natron	0,22360	„

3) *Chlornatrium.*

Chlor ist vorhanden	0,76356	p. M.
bindend Natrium	0,49526	„
zu Chlornatrium	1,25882	p. M

4) *Bromnatrium.*

Brom ist vorhanden	0,00057	„
bindend Natrium	0,00016	„
zu Bromnatrium	0,00073	p. M.

5) *Jodnatrium.*

Jod ist vorhanden	0,00001	„
bindend Natrium	0,0000018	„
zu Jodnatrium	0,0000118	p.M.

6) *Kohlensaures Natron.*

Chloralkalimetalle sind vorhanden		2,57013	p.M.
Davon geht ab:			
Dem Kali entsprechendes Chlorkalium	0,04719		
Dem schwefelsauren Natron entsprechendes Chlornatrium	0,19819		
Dem kohlensauren Lithion entsprechendes Chlorlithium	0,00675		
Wirklich vorhandenes Chlornatrium	1,25882		
Summa		1,51095	„
Rest Chlornatrium		1,05918	p. M.
entsprechend kohlensaurem Natron		0,96026	„

7) *Kohlensaures Eisenoxydul.*

Eisenoxydul ist vorhanden	0,00156	„
bindend Kohlensäure	0,00095	„
zu kohlensaurem Eisenoxydul	0,00251	p. M.

8) *Kohlensaures Manganoxydul.*

Manganoxydul ist vorhanden	0,00031	„
bindend Kohlensäure	0,00019	„
zu kohlensaurem Manganoxydul	0,00050	p. M.

9) *Kohlensaurer Kalk.*

Kalk ist vorhanden	0,05472	„
bindend Kohlensäure	0,04299	„
zu kohlensaurem Kalk	0,09771	p. M.

10) *Kohlensaure Magnesia.*

Magnesia ist vorhanden	0,03449 „
bindend Kohlensäure	0,03794 „
zu kohlensaurer Magnesia	0,07243 p. M.

11) *Kohlensaures Lithion.*

Lithion ist vorhanden	0,00238 „
bindend Kohlensäure	0,00350 „
zu kohlensaurem Lithion	0,00588 p. M.

12) *Kohlensaures Ammon.*

Ammon ist vorhanden	0,00614 „
bindend Kohlensäure	0,00520 „
zu kohlensaurem Ammon	0,01134 p. M.

13) *Freie Kohlensäure.*

Kohlensäure ist im Ganzen vorhanden		1,26481 „
Davon ist gebunden zu einfachen Carbonaten:		
an Natron	0,39860	
„ Eisenoxydul	0,00095	
„ Manganoxydul	0,00019	
„ Kalk	0,04299	
„ Magnesia	0,03794	
„ Ammon	0,00520	
„ Lithion	0,00350	
Summa		0,48937 „
Somit freie und mit einfachen Carbonaten zu Bicarbonaten verbundene Kohlensäure		0,77544 „
Mit einfachen Carbonaten zu Bicarbonaten verbundene Kohlensäure		0,48937 „
Rest, völlig freie Kohlensäure		0,28607 p. M.

14) *Schwefelwasserstoff.*

Schwefelwasserstoff ist vorhanden	0,00034 „

15) *Kieselsäure.*

Kieselsäure ist vorhanden	0,01228 „

) *Vergleichung des direct gefundenen Gesammtrückstandes mit Summe der einzelnen Bestandtheile, unter Berücksichtigung Veränderungen, welche dieselben beim Trocknen bei* 180° *C. erleiden.*

1)	Schwefelsaures Kali	0,05512	p.M.
2)	Schwefelsaures Natron	0,22360	„
3)	Chlornatrium	1,25882	„
4)	Bromnatrium	0,00073	„
5)	Jodnatrium	0,0000118	„
6)	Kohlensaures Natron	0,96026	„
7)	Eisenoxyd	0,00173	„
8)	Manganoxyduloxyd	0,00033	„
9)	Kohlensaurer Kalk	0,09771	„
10)	Kohlensaure Magnesia	0,07243	„
11)	Kohlensaures Lithion	0,00588	„
12)	Kieselsäure	0,01228	„
		2,6889018	p.M.
	rect wurde gefunden bei 180° getrockneter Gesammtrückstand	2,69218	„

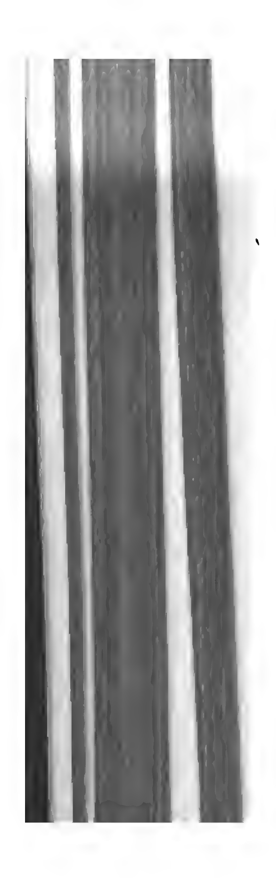
III. Zusammenstellung.

Die Natronquelle enthält:

Die kohlensauren Salze als einfache Carbonate berechn.

α) In wägbarer Menge vorhandene Bestandtheile:

	In 1000 Th.	Im Pfund = 7680 Gran.
hwefelsaures Kali	0,05512	0,42332
ıwefelsaures Natron	0,22360	1,71725
lornatrium	1,25882	9,66774
›mnatrium	0,00073	0,00560
ìnatrium	0,0000118	0,00009
hlensaures Natron	0,96026	7,37480
hlensaures Lithion	0,00588	0,04516
hlensaures Eisenoxydul	0,00251	0,01928
hlensaures Manganoxydul	0,00050	0,00384
hlensauren Kalk	0,09771	0,75041
hlensaure Magnesia	0,07243	0,55626
eselsäure	0,01228	0,09431
mme d. nicht flücht. Bestandth.	2,6898518	20,65806
hlensaures Ammon	0,01134	0,08709
hlensäure, welche mit den einfachen Carbonaten zu Bicarbonaten verbunden ist	0,48937	3,75836
hlensäure, völlig freie	0,28607	2,19702
ıwefelwasserstoff	0,00034	0,00261
mme aller Bestandtheile	3,4769718	26,70314



b) Die kohlensauren Sal

α) In wägbarer Menge

Schwefelsaures Kali
Schwefelsaures Natron
Chlornatrium
Bromnatrium
Jodnatrium
Doppelt-kohlensaures Natr
Doppelt-kohlensaures Lith
Doppelt-kohlensaures Eiser
Doppelt-kohlens. Mangano:
Doppelt-kohlensauren Kall
Doppelt-kohlensaure Magı
Kieselsäure

S

Doppelt-kohlensaures Am
Kohlensäure, völlig freie
Schwefelwasserstoff

Summe aller Bestan

β) In unwägbarer Meı

(

Auf Volumina berec
tur und Normal-Baromet

a) die völli

Vergleicht man die Natronquelle mit der Schwefelquelle zu Weilbach, so ergiebt sich in Betreff der Art der Bestandtheile ziemliche Uebereinstimmung, dagegen sehr grosse Verschiedenheit in Betreff ihrer Menge und ihres gegenseitigen Verhältnisses. Darin kommen beide Quellen überein, dass sie sehr wenig freie Kohlensäure enthalten.

Vergleicht man die Weilbacher Natronquelle mit den anderen, kohlensaures Natron als Hauptbestandtheil enthaltenden Quellen des Herzogthums Nassau, so findet man, dass sie in Betreff der Menge und des gegenseitigen Verhältnisses der Hauptbestandtheile den Emser Quellen am nächsten steht, sich aber dadurch von denselben wesentlich unterscheidet, dass die Emser Quellen weit reicher an freier Kohlensäure und weit ärmer an schwefelsaurem Natron sind, als die Natronquelle zu Weilbach, und dass jene Thermen sind, während die Natronquelle eine Quelle von gewöhnlicher Temperatur ist.

Das Gesagte wird sich aus folgender Uebersicht klar ergeben:

1 Pfund = 7680 Gran Wasser enthält Grane:

	Weilbacher Schwefelquelle.	Weilbacher Natronquelle.	Emser Kränchen.	Emser Kesselbr.
Temperatur	13,7° C.	12,5° C.	29,5° C.	46,25° C.
Chlornatrium	2,083	9,668	7,084	7,770
Kohlensaures Natron	2,207	7,375	10,484	10,738
Schwefelsaures Natron	0,000	1,717	0,138	0,006
Kohlensauren Kalk	2,021	0,750	1,197	1,259
Kohlensaure Magnesia	1,810	0,556	0,993	0,947
Kohlensaures Eisenoxydul	Spur	0,019	0,012	0,020
Kohlensäure, völlig frei	1,403	2,197	8,325	6,788

Die Natronquelle zu *Weilbach* hat noch keine Geschichte. Früher nie genau untersucht, wurde sie bisher als Heilmittel nicht verwendet und blieb dem ärztlichen Publikum unbekannt. Berücksichtigt man aber die Aehnlichkeit ihres Wassers mit dem der Emser Thermen und zugleich auch die specifische Verschiedenheit desselben, so dürfte man mit mir zu der Ueberzeugung gelangen, dass sich



Ueber das Gefrie Salzl

R·

(Auszug aus einer im Labor: Unt

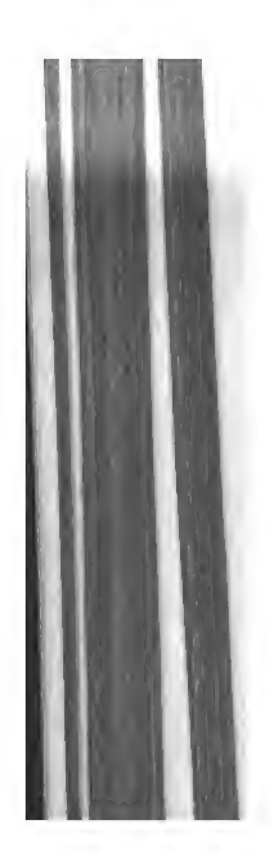
(Aus d. Monatsber. d. Königl. A

Bis jetzt hat sich d
noch wenig auf den Einfl
das in Wasser gelöst ist,
übt. Zwar geht schon au
obachtungen, welche sich
beziehen, hervor, dass
peratur gefriert, wenn es
als wenn es frei von fr
fehlt es hierfür fast gänz
gen. Bei Gelegenheit ei
der Dichte des Meerwa
zwischen den Herren

Bekanntlich bildet sich aus Meerwasser und anderen Salzlösungen, wenn sie gefrieren, Eis, welches nur sehr wenig Salz enthält; um zu erfahren, in wie weit diess Eis salzfrei ist, wurde das in Salzlösungen entstandene Eis untersucht.

Eine Kochsalzlösung vom spec. Gew. 1,028 bei +15° C. wurde während einer Nacht einer Temperatur von —6° C. ausgesetzt, etwa $\frac{1}{3}$ der Lösung war zu Eis geworden. Dieses wurde auf einen Trichter geworfen, und nachdem die anhängende Salzlösung abgetropft war, gab das zurückgebliebene Eis eine Flüssigkeit vom spec. Gew. 1,010 bei 15° C., bei welcher Temperatur der flüssig gebliebene Theil der Lösung ein spec. Gew. von 1,031 hatte. Lässt man eine Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd oder zweifach-chromsaurem Kali gefrieren, so zeigt schon die Farbe des nicht fest gewordenen Theiles und des Theiles der Lösung, welcher aus dem Eise entsteht, dass jene von grösserem, diese dagegen von geringerem Salzgehalt ist als die angewandte Lösung. Der noch vorhandene geringe Salzgehalt des Eises erklärt sich vollständig aus der lamellösen Beschaffenheit desselben, so dass wohl die Annahme berechtigt erscheint, dass aus einer Salzlösung reines Eis gefriert.

Um die Temperaturen zu ermitteln, bei welcher die Ausscheidung des Eises aus den verschiedenen Salzlösungen eintritt, wurde auf folgende Weise verfahren. Von den durch wiederholtes Umkrystallisiren möglichst rein dargestellten Salzen wurden bestimmte Quantitäten genau abgewogen und in so viel Wasser gelöst, dass in 100 Grm. Wasser 1, 2, 4 etc. Grm. des Salzes enthalten waren. Diese so hergestellten Lösungen wurden in eine Kältemischung aus Kochsalz und Schnee gestellt und ihre Erkaltung an einem Thermometer abgelesen, mit welchem sie beständig umgerührt wurden. Die Theilung des Thermometers erlaubte eine Ablesung von $\frac{1}{10}$ bis $\frac{1}{20}$° C. Um mögliche Veränderungen des Nullpunktes zu controliren, wurde derselbe von Zeit zu Zeit bestimmt. Das stete Umrühren der Lösungen hatte den Zweck, eine Eisbildung an der Wand des Gefässes zu verhindern und zu



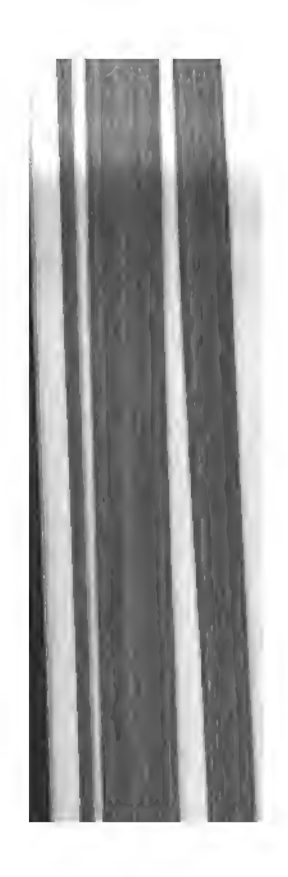
Eis bildete, ...
stieg aber bei derselben Sa
auf dieselbe Temperatur.
denen Eises, namentlich
einen merklichen Einfluss
sig gebliebenen Theiles de
die Temperatur genau zu
bildet, eine zu grosse Au
werden. Um dieses zu e
vorläufige Versuche annäh
cher sich Eis bilden konn
ungefähr 0,3—0,5° C. unt
und durch ein hineinge
Eisbildung bewirkt, wobei
erhöhte. Die Temperatur,
diesen Umständen bei der
der Gefrierpunkt der Lös
Umrühren der Lösung in
schon Eis gebildet hat,
Menge des Eises ganz a
hält indessen während
Stand bei, und erst na
Eises beträchtlich gewor
sinken. Wird dann die
entfernt und das Umrüh

edriger Temperatur nur sehr wenig löslich im Wasser, d von den leichter löslichen erniedrigen einige den Geerpunkt des Wassers nur sehr wenig. Aus diesen Grünn konnten meist nur Chlormetalle und salpetersaure lze angewandt werden. Die Lösungen wurden aus sserfreien Salzen dargestellt. Es stellte sich bei den eisten Salzlösungen heraus, dass die Erniedrigung des frierpunktes dem Gehalt an wasserfreiem Salz propornal ist. Bezeichnet M die Anzahl der Grm. des in 0 Grm. Wasser gelösten wasserfreien Salzes und E die niedrigung des Gefrierpunktes, welche durch dieses Salz wirkt wird, so ergeben die Versuche für:

Chlornatrium	$E = -0{,}600^0\ M$
Chlorammonium	$E = -0{,}653^0\ M$
Chlorkalium	$E = -0{,}443^0\ M$
Salpetersaures Ammoniak	$E = -0{,}384^0\ M$
Salpetersaures Natron	$E = -0{,}370^0\ M$
Salpetersaures Kali	$E = -0{,}267^0\ M$
Kohlensaures Kali	$E = -0{,}317^0\ M$
Salpetersauren Kalk	$E = -0{,}277^0\ M$

Von diesen acht Salzen krystallisiren die beiden letz- nicht nur mit Krystallwasser, sondern beide sind auch hr hygroskopisch. Es geht hieraus also hervor, dass bst die Salze, die eine grosse Neigung haben sich mit asser zu verbinden, nur als wasserfreie Salze erniedrind auf den Gefrierpunkt des Lösungswassers einwirken.

giebt jedoch einige Salze, welche den Gefrierpunkt cht proportional der in der Lösung befindlichen Menge sserfreien Salzes erniedrigen; bei diesen zeigt sich inssen die Proportionalität, wenn man annimmt, dass diese lze als wasserhaltige sich in der Lösung befinden. Zu esen Salzen gehört vor allen Chlorcalcium, welches benntlich mit 6 Aeq. Wasser krystallisirt. Nachstehende belle enthält einige der gefundenen Zahlen; in derseln bedeutet M die Anzahl von Grammen wasserfreien lzes, welche in 100 Grm. Wasser gelöst sind, T die oben Gefrierpunkt näher bezeichnete Temperatur, der Quont $\frac{M}{T}$ giebt die Erniedrigung des Gefrierpunktes, welche Grm. Salz bewirkt.



Die Quotienten der c
dass eine einfache Propor
gung des Gefrierpunktes u
Salz nicht stattfindet. Ni
der Auflösung von wasse
zuerst mit 6 Aeq. Wasser
bindung sich in dem übr
net man nach dieser Ann
in der angewandten Lö
halten sei, so erhält m
zusammengestellten Zahl
von Grammen krystallisi
ratur des Gefrierpunktes.

Krystalli

M^1	
4,02	— 0
8,21	— 1
17,20	— 3
31,89	— 7
43,05	— 10

Die Quotienten der
Erniedrigung des Gefrie
sirtem Salze proportion

Erniedrigung des Gefrierpunktes in einem grösseren Verhältniss als der Salzgehalt der Lösung zunimmt.

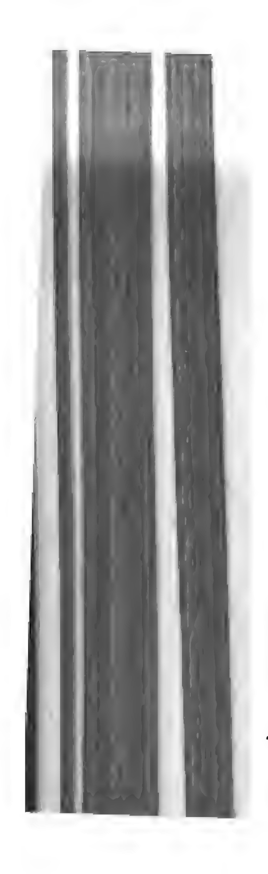
In nachfolgender Tabelle sind die durch Versuche ermittelten Zahlen zusammen gestellt. Die Tabelle rechts enthält die Werthe, welche von der angedeuteten Proportionalität abweichen, unter der Voraussetzung berechnet, dass die Lösung ein mit 4 Aeq. Wasser verbundenes Salz enthält. Die Quotienten der dritten Columne zeigen, dass in diesem Falle wieder eine einfache Proportionalität zwischen der Erniedrigung des Gefrierpunktes und dem Salzgehalt stattfindet.

Kochsalz.

Wasserfreies.			*Wasserhaltiges.*		
In 100 Wasser sind NaCl. Grm.	Bildet Eis bei C.	1 Grm. Salz bei	In 100 Wasser sind NaCl + 4 aq. Grm.	Bildet Eis bei C.	1 Grm. Salz bei
1	— 0,6°	—0,600°			
2	— 1,2°	—0,600°			
4	— 2,4°	—0,600°			
6	— 3,6°	—0,600°			
8	— 4,8°	—0,600°			
10	— 6,0°	—0,600°			
12	— 7,2°	—0,600°			
14	— 8,4°	—0,600°			
15	— 9,2°	—0,613°	27,04	— 9,2°	—0,340°
16	— 9,9°	—0,619°	29,06	— 9,9°	—0,341°
17	—10,6°	—0,623°	31,07	—10,6°	—0,341°
18	—11,4°	—0,633°	33,17	—11,4°	—0,343°
19	—12,1°	—0,637°	35,29	—12,1°	—0,342°
20	—12,8°	—0,640°	37,38	—12,8°	—0,342°

Versuche, welche ich mit krystallisirtem 2 Aeq. Wasser enthaltendem Chlorbaryum angestellt habe, ergaben, dass die Erniedrigung des Gefrierpunktes dem Gehalt an krystallisirtem Salz proportional ist.

Für eine Lösung von Chlorcalcium, Chlornatrium (von —9° C. an) und Chlorbaryum drücken folgende Gleichungen die numerischen Beziehungen zwischen Salzgehalt und Erniedrigung des Gefrierpunktes aus:



solchen Lösungen sich Hydrate
der Temperatur wasserreicher
auf den Gefrierpunkt des Lösu
dass sich eine Veränderung i
lösten Salzes, wie sie beim K
bei einer Kali- oder Schwefels
derholt.

Aus vorstehenden Versuch

1) Bei wässrigen Salzlösu
des Lösungswassers proportic
lösten Salzes erniedrigt.

2) Einige Salze erniedrige
sungswassers als wasserfreie S

3) Andere wirken auf di
punktes als wasserhaltige Salz

4) Noch andere erniedrig
einer bestimmten Temperatur
Temperatur als wasserhaltige

Es folgt hieraus:

5) Dass die Versuche üb
frierpunktes wässriger Salzlös
zu entscheiden, ob ein Salz a
bestimmten Quantität Wasser

stattfinde, ist es nöthig anzunehmen, dass in einigen Salzlösungen die Salze als wasserfreie, in anderen als mit einer bestimmten Quantität Wasser verbunden enthalten seien.

VIII.

Notizen.

1) *Einfluss des Braunsteins in Eisenerzen auf das daraus erblasene Roheisen.*

In Rüblingshausen bei Olpe wurde ein Gemenge von Spatheisenstein ($\frac{4}{7}$) und Brauneisenstein ($\frac{3}{7}$) verhüttet, von welchem letzterer **50—60** p. C. Brauneisenstein enthielt, also eine an Manganerz sehr reiche Beschickung. Das daraus erblasene Roheisen war weiss wie gewöhnlich, aber weniger hart, von Spiegeleisen ritzbar, sehr strengflüssig, rostete sehr schnell und wurde heftig von Salpetersäure angegriffen. Dr. K. List (Pogg. Ann. CX, 328) vermuthete darin einen sehr hohen Mangangehalt, fand sich aber getäuscht. In Königswasser löste sich das Eisen ohne Kohlenabscheidung und es fanden sich an Mangan **3,80** p.C., an Kiesel **1,46** p.C. vor. Der Mangangehalt ist also nicht grösser, ja eher noch geringer, als er sonst im Spiegeleisen angegeben wird Aber der Verf. vermuthet, dass der Kohlegehalt ein viel geringerer sein müsse, als im Spiegeleisen, da sich beim Puddeln wenig Kohlenoxyd entwickelte. Die Ursache davon mag im reichen Braunsteingehalt des Erzes liegen. Denn während Eisen schon frühzeitig reducirt wird, bleibt Manganoxydul unverändert, bis das Gemenge ins Schmelzen eintritt. Dann wirkt der Sauerstoff des Manganoxyduls Kohle entziehend, entweder beansprucht er einen Theil der Kohle, mit welcher das Eisen sich sättigen sollte, oder er raubt dem schon gekohlten Eisen einen Antheil.



Mag. (4.)- Tom. XX. No. 1

Das Mineral, welch

dicht, ohne Spur von S

eben, Härte 3,5. Metall

silbergrau, dann bronzeg

Im geschlossenen Ro

im offenen giebt es a

schmelzbar, in reducire

in oxydirender dicker A

Die Zusammensetzu

	1.
Cu	88,35
Ag	0,38
As	11,27

In 1. ist Kupfer du

pelliren und Arsen dire

sia bestimmt. In 2—

und Silber und Kupfer

mit einem gewogenen

flamme, dann in der R

Die obigen Zahler

welche verlangt:

3) *Reinigung der Metalle, besonders des Kupfers, durch Natrium.*

Ch. Tissier (*Compt. rend. t. LII, p.* 536) verspricht, über ein einfaches Verfahren Natrium zur Reinigung der Metalle anzuwenden, später ausführlichere Mittheilungen zu geben. Seine Wirkung besteht darin, dass es mit dem Schwefel, Phosphor, Arsenik alkalische Sulfüre, Phosphüre, Arseniüre bilde, welche sich in Form von Schlacken auf der Oberfläche der Metalle ausscheiden, dass ferner der Kohlenstoff und das Silicium durch das sich während seines Verfahrens bildende Natrium entfernt werden, indem sich aus ersterem Kohlenoxyd, aus dem Silicium aber alkalische Silicate bilden; dass Antimon, Wismuth und die analogen Metalle, welche zum Natrium eine grössere Verwandtschaft haben als das Kupfer mit ersterem sehr oxydable Legirungen bilden, welche eine ähnliche Kupellation wie beim Blei gestatten, und dass endlich das Kupferoxydul, welches das Kupfer öfter spröde macht, augenblicklich durch das Natrium zersetzt wird.

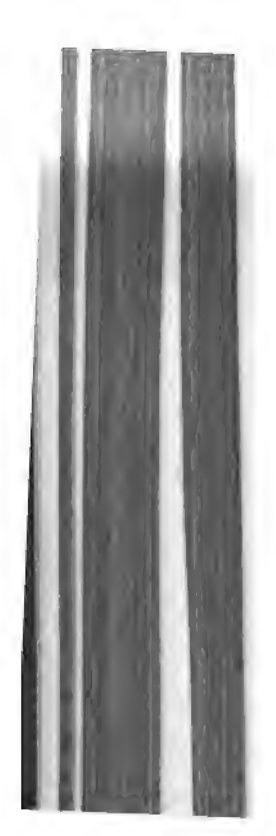
---

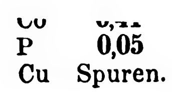
4) *Drei neue Meteoreisen.*

J. Lawr. Smith beschreibt drei neue Eisenmeteorite von denen zwei in den Grafschaften Nelson und Marshall (in Ky) und der dritte in der Grafschaft Madison (Nord.-Carol.) gefallen sind (Sillim. Amer. Journ. 2. Ser. XXX. No. 89. p. 240).

Der Meteorit von Nelson, welcher zufällig beim Pflügen eines Feldes gefunden wurde und schon sehr lange Zeit im Lande gelegen haben mag, ist eine abgeplatte Masse von 17 Zoll Länge, 15 Zoll Breite und 7 Zoll Dicke, 161 Pfund schwer, zähen Metalls, etwas blättrig an einer Ecke. Er ist frei von einer dicken Rostrinde. Seine Zusammensetzung steht in der nachfolgenden Tabelle unter a.

Der Meteorit von Marshall soll 15 Pfund schwer sein und blättrig im Bruch. Das davon untersuchte Bruchstück hat die gewöhnlichen Eigenschaften der Meteoreisen und die Zusammensetzung unter b.





P	0,05
Cu	Spuren.

---

5) ***Analyse e***

Die so abweichenden I setzung dieses Minerals sin den durch die Analyse eine Dr. K. List ausgeführt hat

Es ist das Stück entleh gang der Grube Löh bei Ro südlichem Theil das Mang es als Braunstein ausgebeu wird. Dasselbe bildet theil von blauschwarzer Farbe ur eisengraue mit unvollkom Stück der letzteren Form l

Mangan
Sauerstoff
Sauerstoff
Kupferoxyd
Kobaltoxyd
Kalkerde
Kali
Wasser

Olpe eine verschiedene Species zu machen oder die alte Formel des Minerals überhaupt umzuändern sei.

---

6) *Eine neue Ammonium-Chrom-Verbindung.*

Wenn nach J. Morland (*Quart. Journ. of the Chem. Soc. XIII*, 252) Schwefelcyanammonium geschmolzen und mit gepulvertem Kalibichromat bestreut wird, so entsteht zuerst Purpur- und nachher Carmoisinfarbe, indem Ammoniak und Wasser entweichen. Wasser zieht aus dem Rückstand die Rhodanüre des Ammons und Kaliums, Kalibichromat und Kalisulfat aus und hinterlässt die neue Verbindung. Diese löst sich leicht in Alkohol, weniger in Aether, ist völlig neutral und scheidet sich aus ätherischer Lösung in Dodekaëdern mit Oktaëderflächen aus. Ihr Ge-Geschmack ist bitter, ihre Zusammensetzung:

$$Cr_2\overset{''}{C}y_3(\dot{N}H_4)_2.$$

		Berechnet.
Cr	18,71	18,71
S	34,37	34,53
N	24,96	25,18
C	13,27	12,95
H	3,39	2,88
O	—	5,76

Die Krystalle geben beim Erhitzen Ammoniak, Schwefelwasserstoff, eine Cyanverbindung (?) und hinterlassen Schwefelchrom, welches an der Luft geglüht, schweflige Säure und Chromoxyd bildet.

Kalte Säuren und Alkalien sind ohne Wirkung auf das Salz, aber kochende Alkalien schlagen Chromoxyd daraus nieder. Schwefelsäure in Wasserbadhitze zersetzt es in Ammoniaksulfat und blaues Chromoxydsulfat.

Die besten Verhältnisse zur Darstellung dieses Salzes sind 5 Th. Schwefelcyanammon und 2 Th. Kalibichromat, d. i. 5 Aeq. des ersteren auf 1 Aeq. des letzteren. Uebrigens gelingt die Darstellung auch mittelst anderer chromsaurer Salze.



Reactionen, welche Baudr
für die Existenz und Zusam
anführt, lassen eine andere
die Existenz von CS mehr :

Der Verf. stellte die ge
er ein langes Verbrennungs
durch Glühen in einem St
seiner Feuchtigkeit befreit
förmigen Kohlensulfids dar
bis zum Weichwerden erhi
sulfid wurden über Queck
und 760 Mm. und 5 C.C. f
ändert destillirt war, erhalt
wenigstens 6,4 Grm. Von
Kohlensäure und Schwefe
30,49 C.C. übrig blieben, un
und Kohlenoxyd, herrühre
nicht völlig ausgetrieben
keine Spur. Im Bimstein
kein Schwefel abgesetzt
wahrscheinlich wo Feuchti

Gleicher Weise erhie
durch Ueberleiten von
Thier- oder Holzkohle.

ch jene Reactionen eben so gut erklären, wenn man nimmt, dass sein Gasgemenge im ersten Versuch mit alkwasser aus Kohlenoxyd, Schwefelwasserstoff und Kohnsulfiddampf, im zweiten Fall aus gleichen Volumen ohlenoxyd und Kohlensulfiddampf bestand. Die Tension s letzteren ist so gross, dass sie bei gewöhnlicher Temratur bei dem verminderten Druck im Eudiometer doch icht das abgesperrte Volum zu verdoppeln vermag.

Bis also nicht weitere Aufschlüsse gegeben werden, eibt die Existenz des CS unerwiesen.

---

8) *Reiche Quelle für Paraffin.*

Auf einer Insel in der Nähe von Baku soll ein mächges Lager eines braunen, wachsweichen Erdharzes vorommen, welches nach Petersen (Ann. der Chem. u. arm. CXVIII, 82) bei 79° schmilzt, 0,903 spec. Gew. hat, n Alkohol wenig, von Aether, Benzin und Terpentinöl össtentheils gelöst wird und bei der trocknen Destillation a leicht erstarrendes Destillat giebt, das fast nur aus raffin besteht.

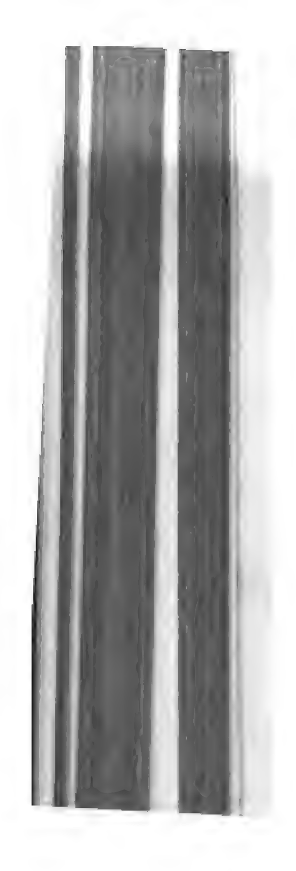
100 Th. des Harzes lieferten:

81,82 Th. Paraffin.
13,82 „ Gase.
4,36 „ kohligen Rückstand.

---

9) *Krystalle von Kupfer und Kupferoxydul.*

Als eine Entwickelungsflasche mit Salpetersäure und ipferdrehspähnen über Nacht gestanden und das Sperrisser der pneumatischen Wanne allmählich in die Flasche rückgetreten und in einer Schicht über der Lösung des lpetersauren Kupferoxyds angesammelt hatte, beobachte J. W. Mallet (Sillim. Amer. Journ. (2.) XXX. No. 89. 253), dass sich Krystalle von Kupfer und Kupferoxydul bildet hatten — eine Beobachtung, welche bekanntlich cht neu ist —. Die Krystalle des Kupfers waren Com-



10) *Darstellung*

Die sonst so träge Entw
verdünnter Salpetersäure u
Schiff (Ann. d. Chem. u.
haft machen, wenn man S
zwar in folgenden Proportio
lume concentrirter Salpeter
9—10 mal so viel Volume
misch auf Zink einwirken l
Eisenvitriollösung, so erh
Zwecke hinreichend reines

11) *Krystallform des salp*
Am

Wenn man die gemis
Ammoniaks und des Qu
scheidet sich ein Doppel
Krystallen aus, welche na
CIX, 377) die Zusammen
sitzen und dem rhombisc

IX.

Untersuchungen über die Platinmetalle.

Von

Wolcott Gibbs.

(Aus dem *American Journal of Science and Arts, 2. Ser., vol. XXXI. Jan. 1861.*)

Das Material, welches den Gegenstand dieser Untersuchung bildete, war vorzugsweise von der Probiranstalt der Vereinigten Staaten und von der Münze in Philadelphia erhalten; etwa 600 Grm. waren sibirisches Osmiridium. Dem äusseren Ansehen nach differirten die zu verschiedenen Zeiten von der Münze erhaltenen Proben sehr von einander.

Da das californische Erz von dem sibirischen in der relativ grösseren Menge von Ruthenium, welche es enthält, abweicht, und die Verschiedenheit des Erzes eine verschiedene Behandlung desselben nothwendig macht, so ist trotz der Untersuchungen von Wollaston, Berzelius, Wöhler, Claus u. A. dennoch Vieles aufzuklären übrig geblieben. Der Umstand ferner, dass dem Verf. grosse Mengen von Material zu Gebote standen, welche fast sämmtliche bisher in Vorschlag gebrachte Methoden zur Aufschliessung und Trennung der Platinmetalle auf ihre Güte zu prüfen erlaubten, veranlasste ihn, seine hierbei gemachten Erfahrungen mitzutheilen.

Die Methode Fremy's (s. dies. Journ. LXII, 340), das Erz durch Rösten im Sauerstoffstrom von der überwiegenden Menge der Osmiumsäure zu befreien, darauf die zurückbleibende Masse mit Salpeter zu schmelzen und aus ihr durch Salpetersäure den Rest der Osmiumsäure abzudestilliren, lässt sich nach des Verf. Versuchen nur in den Fällen mit Erfolg anwenden, wenn das ursprnügliche Erz viel Osmium enthält. Anderenfalls wird durch den Röstprocess nur wenig Osmiumsäure ausgetrieben, und es erscheint dann besser, sofort nach der von Claus empfoh-



starkes Erhitzen bis zur w
telst einer Mischung von kol
fel in die Sulfide, löst darau
Schwefelverbindungen auf
Masse mit Quecksilberoxyd
während Osmium und Que
und Döbereiner (Ann. d.
Umwandlung der Platinmet
empfehlen nach dem Auszie
Schwefeleisens durch Wasse
der Platinmetalle mit kohle
schmelzen, um sie zu oxydi

Der Verf. fand diese
Erz ebenfalls anwendbar.
Chlorwasserstoffsäure beha
standen kochendem Königs
gas bei Rothglühhitze beh
kung. Durch Schmelzen n
kohlensaurem Kali und Sa
angegriffen. Doch liess sic
mens diese Behandlung n
führen.

Der erwähnte Uebelsta
wenn man vor der Oxyda

Bei sorgsamer Leitung giebt dieser Process gute Resultate, doch ist er nicht frei von Unbequemlichkeiten. Denn die Behandlung mit Schwefelsäure muss zwei Mal wiederholt werden, um versichert sein zu können, dass die Umwandlung der Sulfide in Metalle vollständig war. Das Schmelzen der fein zertheilten Metalle mit Kali und Salpeter hat auf der anderen Seite die Misslichkeit, dass durch die kräftige Einwirkung der Stoffe auf einander durch Spritzen leicht Verluste entstehen. Diese Gefahr kann nur vermieden werden, wenn man erst in das schon ruhig fliessende Gemisch von Kali und Salpeter den metallischen Schwamm in kleinen Portionen einträgt und jedes Mal mit dem ferneren Eintragen wartet, bis die Einwirkung vollendet ist. Die Verwandlung der Platinmetalle in Sulfide und die darauf folgende Reduction in den metallischen Zustand hält der Verf. für weniger brauchbar, als ein directes Schmelzen des Erzes mit oxydirenden Mitteln.

Versuche, die Erze mit Stahl, Phosphor, Arsenik und Natrium zusammenzuschmelzen führten zu keinem anwendbaren Resultat für die Aufschliessung.

Wöhler's Methode (Pogg. Ann. XXXI, 161), welche darin besteht, über eine zur schwachen Rothgluth erhitzte Mischung von Osmiridium mit Kochsalz feuchtes Chlorgas zu leiten übertrifft alle anderen Methoden an Eleganz und giebt bei Arbeiten im kleinen Maasstabe recht gute Resultate, obgleich mehrere Wiederholungen des Processes erforderlich sind, um die völlige Ueberführung des Erzes in lösliche Form zu erzielen. Diese Methode würde sich auch vortheilhaft für die Verarbeitung grösserer Mengen Erz eignen, wenn man sich grosser Porcellangefässe von plattgedrückt ellipsoidischer Form bedienen könnte, die an jedem Ende mit einer weiten Röhre von einigen Zoll Länge versehen sind.

Fritzsche und Struve (s. dies. Journ. XXXVII, 483) schmelzen das Erz mit gleichen Theilen von Kalihydrat und chlorsaurem Kali, wobei kein merkbares Entweichen von Osmiumsäure stattfindet. Die Temperatur darf bei diesem Process nicht hoch sein, das anfänglich starke Aufschäumen der Masse erfordert aber grosse Gefässe.



mit Wasser ausgelaugt, und
keit, welche osmiumsaures u
mit einem Heber entfernt.
Bodensatz wird dann, nachd
angegriffenen Erztheile geset
das noch unzersetzte Erz ab
unterworfen wird. Claus
Operationen das Erz vollstän

Der Verf. war dagegen
schen Osmiridiums nicht so
2 Schmelzungen von 500 Gr
löslichen Zustand übergefüh
für ein gutes Gelingen de
Schmelzen des rohen Erze
darauf folgendes Auslaugen
um die Kieselsäure und and
fernen.

Die Trennung des Osr
dem Verfahren von Claus
dass die zur Lösung der
Menge Flüssigkeit sehr gr
mit Säuren durch die Anw
demnach lästig ist, und d
genügend gegen die Dämj
kann. Der Verf. hat desshal

Flüssigkeit wird dann mit dem leichten Bodensatz abgegossen, der Rückstand abermals mit Wasser und Alkohol gekocht und nach einigem Stehen abgegossen. Man erhält so eine Lösung von osmigsaurem Kali, eine grosse Menge schwarze Oxyde und ein schweres, grobes Pulver unzersetzten Erzes. Letzteres wird wieder mit Kali und Salpeter behandelt und wie angegeben weiter verarbeitet. Hatte das Erz die vorhergehende Reinigung durch Schmelzen mit kohlensaurem Natron erfahren, so findet man, dass nach 2 successiven Oxydationen die zurückbleibenden schweren Portionen hauptsächlich aus Eisenoxyd, von dem angewandten Gefäss herrührend, bestehen.

Die Lösung des osmigsauren Kalis wird mittelst eines Hebers von den schwarzen Oxyden, nachdem sie sich zu Boden gesetzt haben, entfernt. Diese enthalten ebenfalls noch einen Theil des im Erze enthaltenen Osmiums; sie werden, nachdem sie mit heissem Wasser und Alkohol gewaschen sind, in eine geräumige Tubulatretorte übergeführt. Durch den Tubulus derselben geht ein Sicherheitstrichter, durch welchen allmählich starke Chlorwasserstoffsäure eingetragen wird. Dabei findet eine sehr heftige Reaction statt, wodurch so viel Hitze entbunden wird, dass ein Theil der Osmiumsäure überdestillirt. Die Retorte ist desshalb mit einer kalt gehaltenen und dicht schliessenden Vorlage versehen, welche wiederum durch weite Abzugsröhren mit 2 oder 3 doppelhalsigen Flaschen verbunden ist, die eine starke Kalilösung und ein wenig Alkohol enthalten. Die giftigen Eigenschaften der Osmiumsäure erfordern einen völlig luftdichten Verschluss in allen Theilen des Apparates; und die Verbindungsröhren müssen, um möglicherweise vorkommende Verstopfungen durch auskrystallisirte Osmiumsäure zu verhindern, von nicht zu geringer Weite sein. Sobald ein Ueberschuss an Säure zugesetzt ist und die dabei eingetretene Einwirkung aufgehört hat, wird die Destillation durch Erhitzen im Sandbade fortgesetzt, bis sich keine Osmiumsäure mehr im Retortenhals absetzt, und die daselbst condensirte in Oeltropfen abgeflossen ist. Nachdem die Destillation beendigt und die Retorte abgekühlt ist, wird die Vorlage abgenom-



Salzlösungen schwerlöslich, w
den Krystallen nur noch Spur
als werthlos fortgeschüttet we

Die dunkelrothbraune in d
Flüssigkeit wird zur Trockne
ser und wenig Salzsäure verse
dieser Process wiederholt, bis
säure bemerkbar ist. Alsdan
Chlorkaliumlösung in grossem
löst die Chloride des Eisens u
Chloride des Platins, Iridiums
als unlösliche Doppelsalze [z
fangs mit einer gesättigten
waschen, die später durch ein

Schliesslich mag es nich
Vorkommen der Platinmetalle
Californien zu erwähnen. Es
metalle stets zugleich mit de
so innig gebunden sind, das
nicht getrennt werden könne
dieses Gold mit seinem dop
absitzen und giesst die Gol
holung dieser Operation, u
auszuziehen, behandelt man

Die für die Goldfedern tauglichen Körner von Osmium-Iridium sind rundlich und dicht, blättern sich nicht auf beim Schlagen oder Erhitzen, und sind so klein, dass 10—15000 von ihnen auf eine Unze gehen. Ihr Werth ist mindestens 250 Doll. pro Unze oder 2750 Doll. pro Cub.-Z. Der übrige Rückstand von diesen ausgesuchten Körnern hat zur Zeit noch keine Verwendbarkeit gefunden.

X.
Ueber Legirungen.

Um die Gesetze der elektrischen Leitungsfähigkeit von Legirungen zu untersuchen, hat Dr. A. Matthiessen (Pogg. Ann. CX, 21) eine grosse Anzahl derselben aus verschiedenen Metallen dargestellt und deren specifisches Gewicht genommen. Zugleich wurde das specifische Gewicht derjenigen Metalle, welche die Constituenten der fraglichen Legirungen ausmachten, bestimmt, und da genau gewogene Mengen derselben in die Legirung einverleibt wurden, so ist auch des spec. Gew. derselben von drei Gesichtspunkten aus (den Volumen, Aequivalenten und Gewichten) berechnet worden. Wir entnehmen aus diesen Mittheilungen nur die spec. Gew. der einzelnen Metalle und verweisen rücksichtlich des ihrer Legirungen auf die im Original befindlichen umfangreichen tabellarischen Zusammenstellungen.

Folgende Metalle sind es, deren spec. Gew. im Mittel aus drei Bestimmungen (mit Ausnahme des Silbers) bei der nebenstehenden Temperatur ermittelt sind:

Antimon	6,713	bei	14,3°	C.	
Zinn	7,294	„	12,8	„	
Cadmium	8,655	„	10,5	„	
Wismuth	9,823	„	12,3	„	
Silber	10,468	„	13,2	„	(Mittel aus 13 Bestimmungen, die zwischen 10,424 und 10,511 schwankten.)
Blei	11,376	„	13,5	„	
Quecksilber	13,573	„	14,5	„	
Gold	19,265	„	12,8	„	



gelöst, mit reinem Kohle
Carbonat theils mit Wass
ducirt.

Wismuth, käufliches,
dieses mittelst Holzkohle

Silber und Gold, bez
Matthey, Hatton Garden,

Blei, käuflicher Bleizuc
durch Glühen reducirt.

Quecksilber, käufliches
stehen gelassen und zeitw

Alle Metalle gaben zie
tate, auch nachdem sie vo
spec. Gew. wieder umgesc
nicht, mochte man es mit
schmelzen. Sie wurden in
Dicke zu den Versuchen
bei der Bestimmung des s

An einem sehr feinen
girung in destillirtes Was
und im Vacuo erkaltet war.
silbers diente ein Glasröh
draht angeschmolzen war;
war bei der Temperatur
suche angestellt wurden.

Die allgemeinen Resultate, welche sich aus des Verf. Beobachtungen über die spec. Gew. der Legirungen entnehmen lassen, bestehen in folgenden Sätzen:

Die Antimonlegirungen nehmen durchschnittlich ein grösseres Volum ein, als die darin enthaltenen Metalle, sie dehnen sich also aus, während das Umgekehrte der Fall ist bei den Legirungen des Wismuths, Silbers, Golds und Quecksilbers.

Die Goldzinn- und die Goldblei-Legirungen sind alle sehr hart und spröde, wenn sie nicht einen sehr hohen Zinn- oder Bleigehalt haben. Die Legirungen zwischen $SnAu_2$ und Sn_3Au sind glasig auf dem Bruch, die von Sn_4Au an mit zunehmendem Zinngehalt krystallinisch, und Sn_5Au bis $Sn_{12}Au$ haben vollkommene Spaltungsflächen.

Die Goldbleilegirungen sind innen glasig, an der Oberfläche krystallinisch.

Alle Legirungen des Wismuths mit Antimon, mit Gold und mit Silber ziehen sich beim Abkühlen so zusammen, dass aus dem Innern flüssige Masse durch die erstarrte Oberfläche durchbricht, die von Wismuth mit Zinn haben theilweis ein wenig dieselbe Eigenschaft, die von Wismuth mit Blei nur dann, wenn sie aus Bi_2Pb bis Bi_4Pb bestehen, und unter denen von Wismuth mit Cadmium zeigen nur $BiCd_6$ und $BiCd_4$ eine kleine Zusammenziehung.

XI.

Darstellung und Bestimmung der Molybdänsäure.

Die bis jetzt üblichen Gewinnungsarten reiner Molybdänsäure beruhen bekanntlich entweder auf der Oxydation des Schwefelmolybdäns oder auf der directen Abscheidung der Säure aus einem ihrer Salze (Gelbbleierz) oder auf der Ueberführung der Säure in ein Schwefelsalz und Zer-



danglanz Rösten bei dunkler ...

Die so erhaltene Säure
durch Rösten eines reinen Sulfi
maassen gereinigt: man löst
Filtrat zur Trockne und glüht
½ Gewicht Salmiaks. Nach
wird das Gemenge von Sticks
oxyd mit Salpetersäure oxydir
Säure in Ammoniak lösen,
einen Tropfen Schwefelammon
durch Magnesiasalz entfernen
die Molybdänsäure niederschl

Als Methoden zur quanti
lybdänsäure hat der Verf.
H. Rose in seinem Lehrbucl
unterzogen:

1) Die Säure, frei oder i
wird im Wasserstoffstrom g
dabei in Oxyd, welches sich
sultate dreier Versuche fiele
0,032 p.C. resp. 0,003 und 0,1

2) Die Säure, wenn sie a
in der warmen wässrigen
Quecksilberoxydul gefällt, de
Fällungsmittel (verdünnt) au

Waschwässern zur Trockne gedampft, in Ammoniak und Schwefelammon wieder gelöst und wie vorher behandelt. Das zuletzt niedergeschlagene Schwefelmolybdän darf nicht auf das erste Filter aufgegeben werden, sonst wird das Filtrat von Neuem stark molybdänhaltig. Das Schwefelmolybdän wird bei 100° getrocknet und theilweis im Wasserstoffstrom in Bisulfid umgewandelt. — Die Resultate der drei Versuche ergaben Verluste von 0,285; 1,012 und 0,001 p.C.

4) Die Methode, aus sauren Lösungen das Molybdänsulfid niederzuschlagen, deren nicht geringe Schwierigkeiten schon H. Rose hervorhebt, hat dem Verf. in drei Versuchen 0,004, 0,047 und 0,434 p.C. Verlust geliefert.

Hierbei hat der Verf. beobachtet, dass die wässrige Lösung des molybdänsauren Ammoniaks sehr oft weder durch Schwefelwasserstoff noch durch Schwefelammon in Sulfid verwandelt wird, es entsteht im Gegentheil bei Zusatz von Ammoniak eine Fällung und bei Zusatz von Schwefelammon eine weisse Trübung und auch der Rückstand einer solchen zur Trockne gebrachten Lösung lässt sich durch Ammoniak und Schwefelammon nicht wieder in Lösung bringen. Nur durch Aufkochen mit Salzsäure entsteht Lösung und in dieser wird dann sowohl durch Schwefelwasserstoff als durch Schwefelammon die Molybdänsäure umgewandelt.

5) Ammoniakalische Lösung der Molybdänsäure mit Chlorbaryum zu fällen und den Niederschlag auf gewogenem Filter zu bestimmen oder das Filter sammt Niederschlag zu glühen, gab in drei Versuchen folgende Verluste: 0,516, 0,180 und 0,565 p.C.

6) Neutrale Lösung des krystallisirten Ammoniaksalzes wurde mit concentrirter Chlorbaryumlösung gefällt, aufgekocht und der Niederschlag auf dem Filter bei 100° getrocknet und gewogen. — Zehn Versuche ergaben im Mittel einen Verlust von 1,091 p.C., davon der grösste 2,173, der kleinste 0,388.

7) Molybdänsaures Natron wurde mit fein geriebenem Chlorbaryum (gleiche Gewichte) im Platintiegel geglüht,



duction stattfindet.

XII.

Zur Kenntniss der (

Von

M. Holzn

Mit der Fortsetzung mein
über Cerverbindungen*) beschä
Classe von salpetersauren Do]
den, die das Cer aber nicht al
als Oxydul enthalten. So hatt
Ammoniums, Kaliums, Stronti
Mangans, Nickels, Kobalts und
des betreffenden Metalls in ein
salpetersaurem Ceroxyduloxyd,
beiden salpetersauren Lösunge
dation des Ceroxyduloxyds war
bei der Auflösung des Metalls
stoff, im zweiten durch Koch

bereits beendigt, als mir die Abhandlung von Lange*) in die Hände kam, in welcher die nämlichen Verbindungen beschrieben werden. Ich habe daher meine Arbeit über diesen Gegenstand aufgegeben, und führe meine Beobachtungen nur in so weit an, als sie mit denen Lange's nicht übereinstimmen.

Hinsichtlich des *Magnesium-Doppelsalzes* bemerke ich, dass es nicht schwach rosa gefärbt, sondern vollkommen farblos ist, und dass es ausserdem nur sechs Atome Krystallwasser enthält. Da diese Zusammensetzung von der der übrigen Salze abweicht, so analysirte ich die Producte verschiedener Darstellungen; ich erhielt aber immer dieselben Zahlen. Das Salz selbst war erhalten durch Vermischen gleicher Theile sehr concentrirter Lösungen von salpetersaurer Magnesia und salpetersaurem Ceroxydul, und langsames Verdunsten der Flüssigkeit über Aetzkalk und Chlorcalcium. Die Krystalle, die oft schön ausgebildete sechsseitige rhomboëdrische Tafeln von 1—2 Centim. Durchmesser darstellen, sind leicht löslich in Wasser und Alkohol und zerfliessen allmählich in feuchter Luft. Zur Analyse wurde das Salz drei oder vier Mal umkrystallisirt, dabei die Bildung grösserer Krystalle durch Umrühren verhindert und über Kalk und Chlorcalcium getrocknet.

1) 0,6942 Grm., mit frisch gefälltem Silberoxyd digerirt und die abfiltrirte Flüssigkeit mit Salzsäure gefällt, gaben 0,4156 Chlorsilber. Die vom Chlorsilber abfiltrirte Flüssigkeit, mit phosphorsaurem Natron und Ammoniak versetzt, gab 0,1691 pyrophosphorsaure Magnesia. Das überschüssige Silberoxyd wurde mit Salzsäure behandelt und die Lösung mit oxalsaurem Ammoniak gefällt; beim Glühen desselben blieben 0,1647 Ce_3O_4 **).

2) 0,52 Grm., in Wasser gelöst und mit oxalsaurem Ammon gefällt, gaben 0,1235 Ce_3O_4; das Filtrat gab mit Ammoniak und phosphorsaurem Natron 0,1237 $(MgO)_2PO_5$.

---

*) Dies. Journ. LXXXII, 129.

**) Es geht hieraus hervor, dass nur das salpetersaure Ceroxydul seine Säure an das Silberoxyd abgiebt; die gefundene Menge des Chlorsilbers entspricht demnach auch nur dem halben Salpetersäuregehalt des Salzes.



4) 0,9543 Grm. in Wasse...
Ammoniak gefällt gaben 0,2...
nach dem Eindampfen und Gl...

5) 0,5343 Grm., auf gleic...
0,1285 Ce_3O_4 und 0,045 MgO.

Die Zahlen führen zur Fo...

$CeO, NO_5 + Mg$...

	Theorie.		1.
CeO	54	22,88	22,61
MgO	20	8,48	8,77
NO_5	54	22,88	22,53
NO_5	54	22,88	—
6HO	54	22,88	—
	236	100,00	

Das salpetersaure Doppel...
niak ist von Lange nicht b...
erhalten durch Vermischen ...
concentrirten Lösungen, Eind...
über Kalk und Chlorcalcium ...
sung langsam abkühlen, so ...
strahligen krystallinischen M...
Umrühren die Flüssigkeit s...
feine Krystallmehl leicht v...
Das Salz ist vollkommen fa...

durch Schwefelwasserstoff, mit oxalsaurem Ammoniak gefällt 0,1702 Ce_3O_4.

2) 0,4325 Grm., auf dieselbe Weise behandelt, gaben 0,112 Pt.

3) 0,3138 Grm., mit oxalsaurem Ammmoniak gefällt und geglüht, hinterliessen 0,0977 Ce_3O_4.

4) 0,5905 Grm. gaben nach Dumas' Methode 74,44 C.C. Stickstoff bei 0° C. und 760 Mm. Druck.

Aus diesen Zahlen ergiebt sich die Formel:

$$2(CeO, NO_5) + NH_4O, NO_5 + 8HO.$$

	Theorie.			Versuch.			
				1.	2.	3.	4.
2CeO	108	29,35		29,04	—	29,67	—
NH_4O	26	7,06	N_4 15,22	6,98	6,80	—	15,84
$3NO_5$	162	44,02		—	—	—	
8HO	72	19,57		—	—	—	—
	368	100,00					

Nachträglich habe ich noch das salpetersaure Doppelsalz des *Ammoniaks* und *Ceroxyduloxyds* dargestellt. Eine Mischung der beiden Salzlösungen über Aetzkalk und Chlorcalcium gelassen, giebt nach einiger Zeit schön orangerothe, warzenförmig gruppirte Krystalle, die unter dem Mikroskope als sechsseitige Prismen erscheinen, und die an der Luft sehr bald zerfliessen. Das Salz, einige Mal aus Wasser umkrystallisirt und über Aetzkalk und Chlorcalcium getrocknet, gab bei der Analyse folgende Resultate:

1) 0,4285 Grm., in Wasser und auf gleiche Weise wie das Oxydulsalz behandelt, gaben 0,1477 Pt und 0,1265 Ce_3O_4.

2) 0,5442 Grm., auf gleiche Weise behandelt, lieferten 0,1832 Pt und 0,16 Ce_3O_4.

3) 0,4645 Grm., direct geglüht, gaben 0,1385 Ce_3O_4.

4) 0,5684 Grm. gaben nach Dumas' Methode 91,52 C.C. Stickstoff bei 0° C. und 760 Mm. Druck.

5) 0,5633 Grm. mit schwefliger Säure reducirt und mit oxalsaurem Ammoniak gefällt, gaben 0,1658 Ce_3O_4.



	Theorie.			1.
Ce_3O_4	170	29,67		29,5
$2NH_4O$	52	9,08	N_8 19,55	9,0
$6NO_5$	324	56,54		—
$3HO$	27	4,71		—
	573	100,00		

Bei dem Versuche, ein sal
Ceroxyduloxyd und Anilin darz
teres augenblicklich unter Ab
grünen flockigen Niederschlags
Menge von Ceroxyduloxyd ka
funden werden, denn die Flüssi
Zustande sogleich eine rothe I

Das salpetersaure Ceroxyd
ganischen Basen Doppelsalze z
suchung ich gegenwärtig besc

Vermischt man eine Lösu
chlorid und dampft die Flüssig
erhält man beim Erkalten o
leicht löslich in Wasser und
sind, die im Wasserbade schn
zerfliessen. Eine alkoholische I

Ammoniak 0,2671 Ce_3O_4. Die Flüssigkeit, mit salpetersaurem Silber niedergeschlagen, gab noch 1,3485 AgCl.

2) 0,7820 Grm., in Alkohol gelöst und mit Salmiak versetzt, gaben nach dem Abfiltriren des Platinsalmiaks 0,1904 Pt. Das Filtrat gab mit oxalsaurem Ammoniak 0,22 Ce_3O_4.

3) 0,6215 Grm., auf gleiche Weise behandelt, gaben 0,151 Pt und 0,1724 Ce_3O_4.

Diese Zahlen entsprechen der Formel:

$$(CeCl)_2PtCl_2 + 8HO.$$

	Theorie.		Versuch. 1.	2.	3.
2Ce	92	22,72	22,55	22,84	22,53
Pt	99	24,44	24,70	24,35	24,30
4Cl	142	35,06	34,69	—	—
8HO	72	17,78	—	—	—
	405	100,00			

Die salzsauren Doppelsalze des Mangans und Magnesiums stimmen mit dieser Zusammensetzung nicht überein, denn sie haben nach Bonsdorff*) die Formel:

$$MCl, PtCl_2 + 6HO.$$

Vermischt man concentrirte Lösungen von *Cerchlorür* und *Jodzink*, und lässt man die Mischung längere Zeit über Chlorcalcium und Aetzkalk stehen, so erhält man gewöhnlich eine zähe, syrupartige Masse, und nur selten ein krystallisirtes Doppelsalz, welches in Wasser und Alkohol löslich ist. Die Reinigung desselben ist mir bisher nicht gelungen, da es mit grosser Begierde Wasser anzieht, sich nur äusserst schwierig umkrystallisiren lässt und in der Wärme zersetzt wird.

Schliesslich will ich noch anführen, dass *oxalsaures Ceroxydul*, Lanthan- oder Didymoxyd in vollkommen regelmässig ausgebildeten Rhomboëdern, die oft einen Durchmesser von 2—3 Millimetern erreichen, erhalten werden kann, wenn es in ziemlich concentrirter, warmer Salpetersäure gelöst und dann über Aetzkali der langsamen Verdunstung überlassen wird. Ein saures Salz wird jedoch auf diese Weise nicht erhalten, selbst wenn man freie Oxalsäure zu gleicher Zeit mit löst. Es hinterliessen nämlich

*) Gmelin's Handbuch, III, 765 u. 767.

[redacted]

0,7968 Grm. des lufttrocknen Salzes beim Glühen 0,3605 Ce_3O_4, entsprechend 36,70 p.C. Cerium; und 1,3862 Grm. mit Kupferoxyd verbrannt gaben 0,4784 CO_2 und 0,4175 HO, entsprechend 9,41 p.C. Kohlenstoff und 3,35 p.C. Wasserstoff. Die Formel $C_4O_8Ce_2 + 8HO$ verlangt aber 36,51 Cerium, 9,52 Kohlenstoff und 3,18 p.C. Wasserstoff.— Wendet man bei der Lösung des Salzes zu concentrirte Säure an, und erwärmt man bis zum Sieden der Flüssigkeit, so tritt eine theilweise Zersetzung ein und Oxalsäure krystallisirt beim Erkalten aus.

New Lodge, den 1. Aug. 1861.

XIII.
Ueber die chemische Natur des Stahls.

Im Schoosse der Academie der Wissenschaften zu Paris hat sich seit dem letzten Viertel des vorigen Jahres eine lebhafte Discussion über die chemische Constitution des Stahls entsponnen, an welcher ausser den beiden Vertretern zweier entgegengesetzten Ansichten, Caron und Fremy, noch andere Gelehrte mehr oder weniger mittelbaren Antheil genommen haben.

Bis heute ist weder eine Vermittelung zwischen den beiden auseinandergehen Ansichten angebahnt, noch lässt sich aus dem vorliegenden Material selbst annähernd ein wahrscheinliches Urtheil über die ausschliessliche Richtigkeit einer derselben bilden; aber wegen der wissenschaftlichen und technischen Wichtigkeit des Gegenstandes und wegen der voraussichtlichen weiteren gründlichen Ausspinnung der Discussion ist es wohl zweckmässig, die vom October 1860 bis Juni 1861 in den *Comptes rendus* veröffentlichten Mittheilungen übersichtlich zusammenzufassen.

Zuerst theilte H. Caron (C. r. LI, p. 564) das Resultat einiger Versuche mit, welche unzweifelhaft zu dem Schluss führten, dass eine schnelle und gründliche Cämentation des Eisens nur durch die Anwesenheit von Cyanverbindungen bewirkt werde. Da nun die Umstände zur

Bildung derselben in dem gewöhnlichen technischen Verfahren der Cämentation stets vorhanden sind, so liess sich annehmen, dass immer die Cyanüre die Ursache der Stahlbildung seien. Die directen Versuche, bei denen ein in einem Porcellanrohr befindliches mit Kohlenstücken umgebenes Eisenstück im Coaksfeuer stark roth geglüht wurde, lehrten, dass bei Durchleiten von Wasserstoff, Kohlenoxyd, Stickstoff, Luft und reinem Kohlenwasserstoff während zweier Stunden keine Cämentation eintrat, dagegen sofort, wenn man Ammoniakgas durch das Rohr führte. Dass aber das hierbei entstehende Cyanammonium die Ursache der schnellen Cämentation war, zeigte ein directer Versuch, in welchem das Eisenstück ohne Kohlen in Cyanammoniumdampf roth geglüht wurde. Es lag nahe, auch die Cyanüre anderer Metalle auf ihre analoge Wirkung zu prüfen, da ja überdiess schon lange die technische Anwendung des Blutlaugensalzes beim Cämentiren bekannt war, und hierbei gewann man das Resultat, dass in der That die Cyanüre des Kaliums, Natriums, Baryums und Strontiums vollkommen eben so gute Dienste leisteten, nicht aber die des Calciums und Magnesiums, wenigstens nicht unter den von dem Experimentator hergestellten Bedingungen, weil unter diesen sich die Cyanüre der letzteren beiden Metalle überhaupt nicht bilden. Es wurde nämlich nach seinem Verfahren stets die das Eisenstück umgebende Kohle mit den Auflösungen der zu prüfenden Metalloxyde getränkt und die Erhitzung in einem Strom trockner Luft vorgenommen.

Durch spätere Versuche, welche im Grossen auf der Hütte von Montataire ausgeführt sind, hat Caron das Resultat erzielt (C. r. LII, p. 677), dass das vorzüglichste Cämentationsmittel ein Gemenge von 3 Th. Kohle und 1 Th. kohlensauren Baryt (Witherit) sei. Das Cyanbaryum, welches in diesem Fall der Vermittler ist, hat vor den Cyanüren der Alkalien den Vorzug geringerer Flüchtigkeit und der viel grösseren Beschleunigung des Processes, freilich bei einer höher zu steigernden Temperatur. Die oberflächliche Cämentation geschieht in ½ Stunde, welche beim anderen Verfahren 4—5 Stunden erfordert und das

Cämentpulver ist unverwüstlich, man braucht nur dann und wann den unvermeidlichen Abgang an verbrannter Kohle wieder zu ersetzen. Was aber die schleunige Beendigung des Processes, abgesehen von der Kostenersparniss, besonders werthvoll macht, ist die Erhaltung der sehnigen Structur im Innern des oberflächlich cämentirten Stabeisenstücks. Diese wird stets dann vernichtet und das Gefüge stets krystallinisch, wenn die Erhitzung zu lange dauert (s. unten Carré). Man kann aber auch mit jenem Pulver tief ins Innere hineincämentiren (durch längeres Erhitzen) und bei Umänderung der Oefen lässt sich auch ein continuirliches Verfahren einrichten, so dass man die zeitraubende Abkühlung der Oefen, wie sie bis jetzt nothwendig ist, vermeidet.

Gleich nach der ersten Mittheilung Caron's eröffnete E. Fremy der Academie (C. r. LI, p. 567), dass er schon lange mit Untersuchungen über die Zusammensetzung des Gusseisens und Stahls beschäftigt und zu der Ueberzeugung gelangt sei, das Wesentlichste im Stahl sei der Stickstoffgehalt desselben. Diess sei schon von Marchand bewiesen und die braune Substanz, welche nach Behandlung des Stahls mit Kupferchlorid hinterbleibt, beweise es ebenfalls durch die Ammoniakentwickelung beim Erhitzen. In ihr seien Kohlenstoff und Stickstoff zu *einem dem Cyan ähnlichen zusammengesetzten Radical* verbunden und als Zersetzungsproduct desselben trete das stinkende Oel auf, welches sich bei Behandlung von Gusseisen und Stahl mit Säuren bemerklich macht. Ueberhaupt dürfte man jetzt den Unterschied zwischen Gusseisen, Feinmetall und Stahl nicht mehr in der blossen quantitativen Differenz ihres Kohlegehalts suchen, sondern in dem, was ausser Eisen und Kohle noch in die Zusammensetzung eingeht. Diess kann zuweilen ein Metalloid, wie Schwefel oder Phosphor oder Arsen, sein, zuweilen ein zusammengesetzter Körper, stickstoffhaltig und dem Cyan ähnlich, wie dieses durch Metalloide umwandelbar und als neue Verbindung mit dem Eisen sich verbindend zu dem, was wir weisses, graues, halbirtes Feinmetall und Stahl nennen. Schmilzt man graphitreiches Holzkohleneisen mit kiesel-,

schwefel-, phosphor- oder arsenhaltigen Zuschlägen um, so wird es weiss und eines der genannten Metalloide ersetzt den Kohlenstoff, welcher in Gestalt von Graphit sich abscheidet.

Bei dieser Gelegenheit erinnert Despretz (ib. p. 569) an seine schon im Jahre 1829 bekannt gemachte Verbindung des Eisens mit 11,5 p.C. Stickstoff, welche theils indirect, theils direct herzustellen sei.

Gegen Fremy's Theorie über die Rolle, welche der Stickstoff im Cämentationsprocess spielt, macht Caron (C. r. LI, p. 938) folgende Einwände. Zunächst bezieht er sich auf die Analysen Marchand's (dies. Journ. Bd. XLIX, 362), welcher den Stickstoffgehalt nie höher als 0,02 p.C., meistens geringer und bisweilen gar nicht fand, jedenfalls aber die Anhäufung desselben in der kohligen Materie, die nach Lösung des Metalls in Salzsäure hinterbleibt, bezweifelt. Er hebt ferner hervor, dass in dieser kohligen Materie Berzelius keinen Stickstoff gefunden haben kann, da er sie mit Ulminsäure vergleicht, und wenn sie dennoch mit Alkalien Ammoniak entwickelt, so muss der Stickstoffgehalt höchst wahrscheinlich in einer Beimengung gesucht werden. Dergleichen Beimengungen kommen nun im Gusseisen sehr häufig vor, besonders als Stickstoff-Cyantitan, wahrscheinlich aber mag sich auch Stickstoffsilicium mit vorfinden, da Silicium stets vorhanden ist und die grosse Verwandtschaft des Stickstoffs zu letzterem neuerdings bekannt geworden ist. Auch der üble Geruch bei Auflösen des Eisens in Säuren müsse hauptsächlich in der Entstehung des Siliciumwasserstoffs gesucht werden. Jedenfalls sei es vor der Hand ganz zweifelhaft, an welche der verschiedenen Beimengungen des Eisens der Stickstoff gebunden sei, da man bisher weder das Eisen noch den Kohlenstoff direct mit dem Stickstoff habe verbinden können. Was aber die Fähigkeit des Schwefels, Phosphors und Arsens betrifft, gleich dem Kohlenstoff das Eisen hart und brüchig zu machen, so seien diese Producte ganz anderer Beschaffenheit als der Stahl, wenn sie auch in der Härte und Brüchigkeit mit ihm übereinstimmten.

[redacted]

Als Grundlage für seine Ansichten theilt nun zunächst Frémy eine Reihe Versuche über das Stickstoffeisen mit (C. r. LII, 321). Er fand die Zersetzung des Ammoniaks durch reines Eisen, wie es Despretz früher angegeben, genau bestätigt, er fand, dass mit reinem Stickstoff das Eisen sich nur äusserst schwierig verbinde, dagegen leicht, wenn es im *status nascendi* sei, z. B. wenn man über Eisenoxyd Wasserstoff und Stickstoff gleichzeitig leite, oder wenn das Gemenge von Kohle und Eisenoxyd im Wasserstoffstrom erhitzt werde. Alle diese Methoden aber liefern nur sehr wenig Ausbeute und erst nach längerer Zeit. Dagegen erhält man das Stickstoffeisen sehr leicht und schnell, wenn wasserfreies Eisenchlorür in trocknem Ammoniakgas schwach erhitzt wird. Es bildet eine graue bisweilen metallisch glänzende weisse Masse, die leicht zerreiblich, weniger oxydabel als reines Eisen ist, und von Salpetersäure sehr langsam, von Salzsäure oder Schwefelsäure sogleich heftig angegriffem wird; sie nimmt leicht dauernden Magnetismus an. Glüht man sie schwach in Wasserstoffgas, so entweicht Ammoniak und es hinterbleibt reines Eisen. Auf diese Weise analysirt ergab sich ein Gewichtsverlust von 9,3 p.C. für das Stickstoffeisen, entsprechend Fe_5N, während Despretz's Verbindung Fe_4N entspricht. Inzwischen legt Frémy keinen Werth auf diese Formel, da die Zusammensetzung wahrscheinlich wechselnd ist, es auch vielleicht mehrere Verbindungen des Stickstoffs mit Eisen giebt. Reine Eisencylinder, in Ammoniakgas erhitzt, bekamen auf dem Aeusseren eine leicht zerreibliche Schicht, die aus Fe_5N bestand, im Innern waren sie metallisch, sehr brüchig, doch noch feilbar, und enthielten weniger Stickstoff. — Die bemerkenswertheste Veränderung erlitt das Stickstoffeisen, wenn es mit Kohle geglüht wurde. Es ging in eine metallische, durch Ablöschen sich härtende Masse über, welche beim Erhitzen im Wasserstoffstrom kein Ammoniak mehr giebt und dem Stahl gleicht.

Der Stickstoffgehalt eines Eisens ist nun nach weiteren Mittheilungen Frémy's (C. r. LII, p. 415 u. 635) die Grundlage für dessen Umwandelbarkeit in Stahl. Die bis-

herige Annahme, dass der Stahl eine Kohleverbindung des Eisens sei, verwirft der Verf. durchaus und setzt die alten Versuche, welche diess beweisen sollten, auf Rechnung von Missverständnissen. Denn wenn man Eisen in trocknem Leuchtgas erhitze, so entstehe nur ein graues, graphitreiches, hämmerbares Gusseisen. Wenn dagegen ein hinreichend stickstoffhaltiges Eisen diesem Process unterworfen werde, so erhalte man Stahl und zwar von vorzüglichem Korn. Dasselbe Resultat ergiebt sich, wenn gleichzeitig mit Ammoniak und Leuchtgas das Eisen behandelt wird. Dass nun dieses Product in der That Stickstoff gebunden enthalte und der Stickstoff nicht blos vorübergehend zur Assimillation des Kohlenstoffs diente, ermittelte der Verf. durch Glühen desselben in Wasserstoff, wobei reichlich sich Ammoniak entwickelte (im Widerspruch mit seiner früheren Erfahrung an dem mit Kohle geglühten Stickstoffeisen s. oben. D. Red.). Auf gleiche Weise konnte man in verschiedenen Stahlsorten des Handels den Stickstoff nachweisen. Der Verf. hält daher an der Ansicht fest, der Stahl sei ein *gekohltes Stickstoffeisen* (*fer azotocarburé*); ohne Stickstoff kein Stahl. Inzwischen sei es doch nicht unwahrscheinlich, dass es stahlartige Zustände des Eisens geben möge, in denen sowohl Kohlenstoff als Stickstoff durch analoge Körper vertreten seien. — Dieser letztern Ansicht stimmt Chevreul zu (ib. 424), indem er an die merkwürdigen kohlefreien Stahlarten erinnert, welche Faraday und Stodart aus geschmolzenem Eisen und Iridium und Osmium erhielten. Dass die industrielle bis jetzt übliche Darstellungsart des Stahls des nothwendigen Stickstoffs nicht ermangelt, sei eine bekannte Thatsache, da ja alle Holzkohlen Stickstoff enthalten und überdiess in den Cämentirkasten stets Luft mit Stickstoffgehalt anwesend sei. Für die Wichtigkeit des Stickstoffgehalts in der zum Cämentiren dienenden Kohle spreche ferner der Umstand, dass dieselbe nach mehrmaligem Gebrauch nicht mehr wirke, weil sie ihren Stickstoffgehalt verloren (an das Eisen abgegeben) habe. In dem Fall der Stahlbereitung durch Puddeln oder Schmieden seien es theils die Verbrennungsproducte, theils die atmosphä-

[redacted]

rische Luft, welche den Stickstoff liefern. Zur Stahlbereitung gehöre aber jedenfalls ein von Silicium ganz und von Schwefel und Phosphor fast völlig freies Eisen, denn nur in solches sei directen Versuchen gemäss Stickstoff einführbar. Die Art, wie der Stickstoff bei der Cämentation wirke, sei folgende: in der Gestalt von Ammoniak trifft er das Stabeisen, der Wasserstoff des Ammoniaks trennt sich vom Stickstoff, welcher sich mit dem Eisen verbindet, und entweicht, indem er das Stickstoffmetall dadurch porös macht; die Kohlenwasserstoffe nachher zersetzen das Stickstoffeisen, indem ihr Wasserstoff mit dem Ueberschuss des Stickstoffs im Eisen als Ammoniak oder Cyanammonium entweicht — wodurch ebenfalls Porosität des Metalls und blasiges Aussehen bewirkt wird — und ihr Kohlenstoff mit dem Rest des Stickstoffs vereint als wesentliches Element im Stahl verbleibt.

Da die Bedingungen, unter denen nach Frémy der Stickstoff in Wechselwirkung mit dem Eisen und Kohlenstoff tritt, bekanntermaassen auch der Cyanbildung günstig sind, so stellt Caron (C. r. LII, p. 635) diesen chemischen Process in den Vordergrund und entwickelt seine Cämentationstheorie auf Grund seiner früheren Versuche nochmals dahin, dass die Stahlbereitung vermittelst Cyanüre vor sich gehe. Er kümmert sich nicht darum, ob auch der Stickstoff des Cyans eine Rolle spiele und im Product fixirt bleibe, da es nicht feststehe, dass der Stickstoffgehalt überall vorhanden sei, und dass man auch ohne stickstoffhaltige Materien oder Umgebungen Stahl darstellen könne.

In Bezug auf Caron's Cämentationstheorie vermittelst der Cyanüre eröffnen de Ruolz und de Fontenay der Academie (C. r. LII, p. 640), dass nach einem von ihnen den Hütten von Flize und Boutancourt (Ardennen) überlassenen Verfahren hier schon seit 1857 Gusstahl direct (ohne vorgängige Cämentation) mittelst Cyanüren fabricirt werde und das Product auf der Industrieausstellung in St. Dizier den ersten Preis erhalten habe.

Die Einwürfe, welche gegen Frémy's Theorie ferner von Caron (C. r. LII, p. 515 und 960) und von Gruner (C. r. LII, p. 681) gerichtet worden sind, sind folgende:

Der Erstere bemerkt zunächst, dass die Mittheilungen Frémy's über das Stickstoffeisen ihm nicht unbekannt gewesen, da sie ja schon in Graham-Otto's Lehrbuch 1855 angeführt seien, er also mit vollem Bewustsein der Thatsachen Frémy's seine eigenen Versuche über Cämentation begonnen habe und fortsetzen wolle. Was das Experiment der Einwirkung des Leuchtgases auf Stickstoffeisen anlange, so könne er einen Unterschied zwischen den seinigen mit Cyanammonium nicht darin erkennen; denn da das Stickstoffeisen, in Wasserstoff erhitzt, Ammoniak und dieses mit Kohlenstoff in Berührung Cyanammonium bilde (Langlois), so habe Frémy auch mittelst Cyanammon cämentirt, weil das Leuchtgas freien Wasser- und in der Hitze auch freien Kohlenstoff mit sich führt. — Was aber die Wichtigkeit und unerlässliche Anwesenheit des Stickstoffs im Stahl anlange, so könnten nur quantitative Analysen darüber entscheiden. Das äussere Ansehen eines irgend wie umgewandelten Eisenstabs, der dem Stahl ähnelt, sei keine Bürgschaft für geschehene Cämentation, sondern nur die Härtung eines vorher hämmerbaren Stücks.

Hierauf entgegnet Frémy (ib. p. 518): die Unerlässlichkeit des Stickstoffs in der Cämentation sei vor ihm noch von Niemand hervorgehoben und die Cämentation durch Cyanüre beweise jedenfalls nichts dagegen. Der Stickstoff spiele die doppelte wichtige Rolle, dass er sich zuerst mit dem Eisen verbinde, und dass nachmals bei Zersetzung dieser Verbindung durch Wasserstoff das Eisen porös werde und dem Kohlenstoff der Gase Eingang in das Metall gestatte.

Gruner antwortet Frémy auf die Frage, ob nicht das Leuchtgas zur Stahlbereitung von den Fabrikanten benutzt werden könnte? dass dieses schon vor 25 Jahren von Macintosh versucht sei und zwar mit Erfolg, dass aber auch leicht Ueberkohlung eintrete. Wenn nun der Stahl wirklich, wie Frémy behauptet, Stickstoff wesentlich enthalte, so könne er ihn zwar bei Anwendung des Leuchtgases aus diesem bekommen, aber wenn man Stahl, wie häufig, unter eisen- und manganhaltigen Schlacken

puddle, dann sei sein Stickstoffgehalt nur erklärlich, wenn das zu puddelnde Eisen ihn schon vorher enthalte. Was den analytischen Nachweis des Stickstoffs nach Frémy's Verfahren betrifft, so könne man sich nicht wohl erklären, wie bei einer gewissen Temperatur das Eisen dem Ammoniak Stickstoff entziehe und Wasserstoff frei mache und bei derselben Temperatur Wasserstoff den Stickstoff vom Eisen lostrenne. — Für den nur quantitativen Kohlegehalt des Eisens und Stahls spreche das reine weisse Eisen von Siegen, welches sich härten und schmieden lasse wie Stahl.

Die Methode, durch Wasserstoff dem Stahl seine werthvollen Eigenschaften zu nehmen oder nach Frémy Stickstoff zu entziehen, hat Caron (a. a. O.) genau geprüft und sich überzeugt, dass dieses nur dann geschieht, wenn der Wasserstoff unrein ist, namentlich wenn er Wassergas und Luft enthält. Dann entzieht man ihm aber auch seinen Kohlenstoff. Die Versuche, welche Caron mit sehr reinem (aus HCl dargestellten) Wasserstoff, durch Phosphorsäure, glühenden Platinschwamm und Chlorcalciumröhren geleitet, anstellte, gaben ein zweifelhaftes Resultat. Denn ein blinder Versuch lieferte so viel Platinsalmiak, dass sich 0,1 Milligrm. Stickstoff berechnete und zwar eben solche mit 29,3 Grm., resp. 35,553 Grm. Stahl gaben 1 resp. 1,3 Milligrm. Stickstoff, also weniger als $\frac{1}{25000}$ des Stahls. Der Gewichtsverlust des Stahls war gleich Null und er hatte alle seine guten Eigenschaften behalten. Die Hitze, bei welcher operirt wurde, war einmal Silber-, das andere Mal Kupfer-Schmelzhitze. Caron vermuthet daher, dass Frémy wahrscheinlich mit feuchtem Wasserstoff operirt und dem Stahl auch den Kohlenstoff entzogen habe.

Diess gesteht Frémy zu (C. r. LII, p. 998) und fügt hinzu, er habe mit Absicht feuchten Wasserstoff bei mässiger Temperatur wirken lassen, da es ihm nur um den Nachweis des Ammoniaks zu thun gewesen und er sehr wohl gewusst habe, dass der Stickstoff nicht allein entzogen werden konnte, ohne dass sich zugleich aus dem Kohlenstoff Cyanammonium bildete, daher der grosse Gewichtsverlust von 1 p.C. Weil Caron in seinen Versuchen den Wasserstoff zu sorgfältig getrocknet habe, darum sei

die Entstahlung nicht vor sich gegangen, denn „ganz trockne Gase verlören bekanntlich ihre chemische Wirkung oft ganz“; weil ferner die Temperatur zu hoch gewesen, habe sich der Wasserstoff nicht mit Stickstoff vereinigen können, denn bei hoher Temperatur zerlege sich das Ammoniak, welches entstehen solle.

Den Einwurf Gruner's rücksichtlich der Aufnahme des Stickstoffs von Seiten des Eisens und Verlust desselben im Wasserstoffstrom bei ein und derselben Temperatur beantwortet Frémy durch eine andere ebenfalls im anscheinenden Widerspruch stehende Thatsache, das rothglühendes Eisen Wassergas zersetzt, und dass Eisenoxyd bei derselben Temperatur durch Wasserstoff desoxydirt wird.

Quantitative Angaben über den Stickstoffgehalt des Stahls zu machen, habe er sich wohl hüten müssen, da die angewandten Methoden noch nicht genau genug sind. Aber selbst wenn die Stickstoffmengen so äusserst gering sind, als man angiebt, so dürfte man sie doch nicht für einflusslos auf die Eigenschaften des Metalls halten. Wie unbedeutend sind nicht die Mengen Schwefel, welche Stabeisen rothbrüchig machen? und wird nicht Gold durch $\frac{1}{10000}$ Wismuth oder Blei brüchig?

Er verharre daher bei der Annahme von der Unerlässlichkeit des Stickstoffs für die Cämentation und schreibe die cämentirende Wirkung der Cyanüre nur deren Stickstoffgehalt zu. Der Kohlegehalt könne es allein nicht sein, denn Jedermann wisse (?), dass durch Zusatz angemessener Menge Kohle zu Stabeisen kein Gusstahl bereitet werden könne, was doch der Fall sein müsste. Zum Beleg für die Nothwendigkeit des Stickstoffs führt Frémy folgende Versuche an:

Ein Stab *reinen* Eisens wurde in zwei gleich schwere Stücke zerschnitten und das eine davon einige Stunden lang in Ammoniakgas erhitzt; dann unterwarf man beide in einem rothglühenden Porcellanrohr der Einwirkung des Leuchtgases und zwar so, dass das reine Eisen vor dem anderen den Gasstrom zuerst bekam. Nach drei Stunden zeigte sich, dass das reine Eisen in ein weiches Gusstück das stickstoffhaltige in Cämentstahl übergegangen war, ohne geschmolzen zu sein.

Zum Beweis, dass in der That der relative Gehalt des Kohlenstoffs und nicht des Stickstoffs den Unterschied zwischen den gekohlten Eisenarten ausmache, führt Caron (C. r. LII, p. 1063) gegen Frémy theils dessen eigne Worte, theils neue Versuche an, welche die ganz alten nur bestätigen. Nach Frémy sei der Stahl eine intermediäre Stufe zwischen Gusseisen und Eisen. Da aber nach den Ansichten Frémy's alle drei Eisenarten stickstoffhaltig seien und über die Menge des Stickstoffgehalts derselben gar nichts bekannt sei, so frage man: was anders als die Differenz im Kohlegehalt, macht das Charakteristische der Eisenarten aus? Bevor man aber selbst einer geringen Menge Stickstoff eine so bedeutende Rolle zutheilt, müsste man doch wenigstens wissen, ob nicht Cämentation ohne Stickstoff möglich sei. Und diess sei so, behauptet Caron, was folgender Versuch lehre: es wurde reines Eisen, welches zuvor nach Frémy durch Erhitzen im Wasserstoffstrom seines Stickstoffs beraubt war, in reinstem Grubengas bei richtig gewählter Temperatur in begränzter Zeitdauer erhitzt, und man erhielt cämentirte Stäbe, die ausgeschmiedet, gereckt und abgelöscht wurden; sie waren hart wie Glas und nicht feilbar, kurz Stäbe von Cämentstahl. Dasselbe Resultat liefert Leuchtgas und wie von Alters her bekannt Terpentinölgas und Diamantpulver.

Was aber den von Frémy angenommenen Stickstoffgehalt jedes käuflichen Eisens anlangt, so müsse man doch auch daran noch zweifeln. Denn wenn er vorhanden sei, warum gelinge es nicht, solches Eisen durch reinen Kohlenstoff zu cämentiren, wie Frémy behauptet?

Die Entgegnung Frémy's auf diese Einwürfe (C. r. LII, p. 1163) besteht wesentlich im Behaupten derselben Ansichten, wie er sie bisher dargelegt. Er leugnet durchaus die Möglichkeit, durch reines Kohlenwasserstoff und reines Eisen Stahl zu bereiten. Wo man diess vermeint ausgeführt zu haben, sei Täuschung untergelaufen. Man habe in diesen Fällen auf die geringen fremden Beimengungen des Stabeisens, wie Silicium, Phosphor u. dergl., keine Rücksichten genommen und diese gehören ihrerseits ebenso zu den Stahl erzeugenden Stoffen, wie Stickstoff und Koh-

lenstoff. Man müsse daher von der Familie des Stahls reden, in welcher Kohlenstoff durch Silicium oder Bor, Stickstoff durch Phosphor, Arsen u. s. w. ersetzbar seien. In dem gewöhnlichen Stahl sei der Stickstoff ein wesentlicher Bestandtheil, und zwar nicht an Titan und Silicium gebunden, sondern an Kohlenstoff in Gestalt der schwarzen, in Kali partiell löslichen Materie, die bei Behandlung des Stahls mit Kupferchlorid hinterbleibt.

Obwohl der Stahl kein Eisencarburet *κατ' ἐξοχήν* sei, so könne doch in gewissen Umständen kohlende Einwirkung Stahl erzeugen und diese Einwirkung sei gewissermaassen eine complementäre. Das Stabeisen nämlich enthalte 99,5 p.C. Eisen, der Stahl 99,2 p.C. Die 0,5 fremden Bestandtheile, welche das Stabeisen enthält, seien schon stahlerzeugender Natur, und um wirklichen Stahl zu erhalten, müsse man ihnen die noch fehlenden 0,3 hinzufügen. Diess geschehe z. B. in dem Cämentationsprocess. Aber wenn man auf ein phosphorhaltiges oder stickstoffhaltiges Eisen ausschliesslich kohlend einwirke, so erhalte man zwar vorübergehend Stahl, nachher jedoch leicht Gusseisen. Daher kommt es, dass man stickstoff- und phosphorhaltiges Stabeisen des Handels mit Hülfe des blossen Kohlenstoffs keiner regelmässigen Stahlbereitung unterziehen könne. Nur wenn man dem Eisen hinreichend Stickstoff vorher zuführe, vermeide man die Ueberkohlung und habe die regelmässige Stahlbildung durch ein kohlendes Mittel in der Hand.

Die Wichtigkeit des Stickstoffs leuchte durch seinen früheren Versuch ein, in welchem Stabeisen des Handels einzig und allein durch Einwirkung von Ammoniakgas in Stahl umgewandelt wurde.

Von den fremden Beimengungen, die zugleich mit stahlerzeugend wirken, dürfen Phosphor, Silicium und Arsen nur in sehr geringer Menge anwesend sein, dagegen Titan und Wolfram sind vortheilhaft als Aufspeicherer des Stickstoffs.

Den Einwand Caron's (C. r. LII, p. 1246), dass er in einem neuen Versuche aus einem vorzüglichen Stabeisen des Handels, verschiedene Gegenstände habe schmie-

[redacted]

den lassen, die vorher in einem Strom feuchten Wasserstoffs dann in solchem trocknen Grubengases geglüht, in ausgezeichneten Cämentstahl übergingen, beantwortet natürlich Frémy (ib. p. 1248) dahin, dass das fragliche Eisen trotz des Glühens in Wasserstoff nicht frei von Stickstoff geworden. Er verwerfe durchaus die alte Cämentationstheorie hauptsächlich desshalb, weil sie den höchst geringen anderen fremden Beimengungen des Stabeisens nicht Rechnung trage, und gerade diese, wie z. B. Silicium und Phosphor, seien eben so wichtig wie Kohlenstoff und Stickstoff.

In Bezug auf den Einfluss dieser fremden Beimengungen hat nun schliesslich Caron einige Versuche mit Silicium angestellt (C. r. LII, p. 1190), die zugleich Aufklärung über hin und her bestrittene Beobachtungen zu geben scheinen.

Es wurden Legirungen des Eisens mit Silicium dargestellt und es stellte sich heraus, das das Silicium dem Eisen nicht so schädliche Eigenschaften mittheilt, als Phosphor und Schwefel, ihm sogar einige besondere verleiht. Bekanntlich lässt sich reines Eisen mittelst Kohlenoxyds nicht cämentiren — was dagegen andere Experimentatoren behaupten —. Wenn man dagegen Kiesel-Eisen von sehr brüchiger Natur bei Eisenschmelzhitze in einem Porzellanrohr in Kohlenoxyd glüht, so wird letzteres zerlegt, das Silicium oxydirt und das Eisen geht in Gusseisen über. Ebenso geschieht es mit kieselhaltigem Stabeisen. Wahrscheinlich würde dasselbe bei Eisen stattfinden, welches oxydable Metalle, wie Magnesium, Calcium, Aluminium, enthält. Daher verschwindet auch beim Prozess des Feinmachens und des Stahlpuddelns das Silicium zuerst.

Der wesentliche Unterschied zwischen den Verbindungen des Eisens mit Schwefel, Phosphor oder Silicium und denen des Eisens mit Kohlenstoff ist dieser, dass jene in allen Verhältnissen dargestellt werden können und sich weder durch Ablöschen noch durch Aufheizen ändern, dass sie durchweg für die Technik schlechte Produkte liefern und besondere Eigenschaften manchmal besitzen, die nichts mit denen des Stahls gemein haben. Gusseisen und Stahl

dagegen scheinen nur eine in hoher Temperatur bewirkte Auflösung von Kohlenstoff im Eisen zu sein, aus welcher sich bei langsamem Erkalten (wie beim grauen Roheisen und aufgeheizten Stahl) der Kohlenstoff wieder ausscheidet, während er bei schnellem Erkalten vereinigt bleibt (wie bei weissem Roheisen und abgelöschtem Stahl). Kein anderer Körper als Kohlenstoff ertheilt dem Eisen solche Eigenschaften.

Wägt man die bisher angeführten Gründe und Gegengründe der beiden streitenden Ansichten ab, so fühlt man, dass in beiden die Lücken zur stringenten Beweisführung theils in dem Mangel genauer quantitativer Analysen sowohl des Rohstoffs als des daraus gewonnenen cämentirten Produkts, theils in der Anwendung von chemisch unbekanntem Material bei den Synthesen zu suchen seien. Speciell ist es der scharfe Nachweis des Stickstoffgehalts und der anderen Beimengungen, wie Silicium, Schwefel etc., auf welche die Analytiker ihr Hauptaugenmerk werden zu richten haben.

Schon haben Caron, Mène, Bouis und Boussingault lebhafte Anstrengungen zur genauen Bestimmung jener geringen Bestandtheile der Eisenarten gemacht, sie selbst fühlen sich jedoch noch nicht ganz befriedigt. Wir wollen die Methoden und die damit gewonnenen Resultate nachstehend mittheilen.

In Bezug auf die Ermittelung des Siliciums hat Caron eine schon früher von H. St. Cl.-Deville auf die Analyse des Gusseisens angewandte Methode ein wenig modificirt und mittelst derselben sehr leicht das Silicium als Kieselsäure bestimmt. (C. r. LI. p. 938). Es wird über das in einem Platinschiffchen befindliche Eisen ein Strom Luft geleitet, welcher zuerst durch eine gesättigte Lösung von Salzsäure geht und dann sogleich in das rothglühende Porzellanrohr eintritt. Die Einwirkung ist so, dass sich Kohlensäure und Eisenchlorid entwickeln und die Kieselsäure nebst den andern Metalloxyden und Chloriden, die nicht flüchtig sind, im Schiff hinterbleibt, wo die Trennung dann leicht zu bewerkstelligen ist.

Die Bemühungen Mène's (C. r. LII. p. 1192) einer genauen Analyse der Eisenarten lassen sich noch nicht gehörig würdigen, weil sein Verfahren nicht ganz klar zu durchschauen ist. Die Resultate sind eben nicht sehr plausibel. Er hat als beste Methode die Regnault's (Verbrennung mit Kupferoxyd) angewandt und erwähnt nur, dass er den Stickstoff im Volum durch Erhitzen des Stickoxyds (*gaz nitreux*) mit Kalium bestimmt habe. Als Rohr für die Oxydation des sehr fein gepulverten Eisens wandte er, um die gehörige Hitze anbringen zu können, ein Porzellanrohr an.

Ein „verbranntes" Eisen von den Creuzot-Hütten mit breitblättrigem Bruch, 7,0321 spec. Gew. und sehr brüchig, löste sich leicht in Schwefelsäure ohne Absatz von Kohle und ohne üblen Geruch, die Lösung entwickelte, mit Kali gekocht, Ammoniak. Die Analyse steht unter a.

Ein sehr graphitreiches Gusseisen von 6,2631 spec. Gew. löste sich in Salz- und Schwefelsäure unter den bekannten Erscheinungen auf. Der unlösliche Rückstand entwickelte mit Kali Ammoniak. Seine Analyse steht unter b.

	a.	b.
Silicium	0,7352	1,6555
Kohlenstoff	0,0105	4,7832
Schwefel	0,0017	0,0082
Phosphor	0,0923	0,9737
Stickstoff	1,6103	0,3773
Eisen und Verlust	97,5500	92,2021

Die Eisenstücken, welche beim Rothglühen in Wasserstoff Ammoniak gegeben hatten, ertheilten bei nachmaliger Auflösung in einer Säure der Lösung doch noch einen Ammoniakgehalt. (S. unten Boussingault's Beobachtungen.)

Der Stickstoffgehalt des Gusseisens fiel sehr abweichend aus, je nach dem derselbe durch Zersetzung des $\ddot{N}$ mit Kalium (0,3773) oder durch Behandlung mit Schwefelsäure (0,6822) oder Salzsäure (0,7855) oder Jod (0,5537) bestimmt wurde.

Diese Methode der Analyse scheint keine zuverlässigen Resultate zu geben.

J. Bouis hat Frémy's Verfahren des Glühens in Wasserstoff rücksichtlich der Bestimmung des Stickstoffs

angewendet (C. r. LII, p. 1195) und bereitete seinen Wasserstoff durch Glühen von Kohlenoxyd mit Natronkalk, trocknete ihn durch mehrere Chlorcalciumröhren und führte ihn durch ein Verzweigungsrohr gleichzeitig in zwei glühende Porzellanröhren, von denen die eine das zu untersuchende Eisen, die andere nichts enthielt. Der austretende Wasserstoff passirte Kugelröhren mit titrirter Schwefelsäure und verrieth anfangs stets den Geruch verbrannter organischer Materie aber nicht des Horns.

Alle so behandelten Stahlarten gaben Ammoniak, in welchem Maass, zeigt nachstehende Tabelle, aber nie entzieht der Wasserstoff den Stickstoff vollständig, wenn nicht das Eisen sehr fein vertheilt ist. Sehr kleine Mengen Stickstoff enthielten die in Säuren unlöslichen Rückstände und etwas Ammoniak auch die sauren Lösungen.

8,522	Grm.	Stahlspirale von Krupp gaben in 3 Stunden 0,00085 N. Angewendet ist unreiner und schlecht getrockneter Wasserstoff.
21,340	„	dito, vorher in Aether gewaschen, gaben in 5 Stunden 0,00011 N.
197,510	„	7 Gusstahlklingen gaben in 11½ St. 0,00059 N.
180,130	„	dito gab in 7 Stunden 0,00037 N.
148,200	„	5 Klingen gaben in 5½ Stunden 0,00031 N.
25,00	„	Gusstahl von Jackson gaben in 11½ Stund. 0,00058 N. In sehr feinen Spähnen.
17,85	„	Wootzstahl gaben in 11½ St. 0,0012 N. Ebenso.
194,21	„	5 Klingen von Stabeisen gaben in 3½ Stund. 0,0018 N. Oberfläche von 200 Quadrat-Centim.
67,915	„	Carden-Draht aus Lod's Fabrik gaben in 16 Stunden 0,0014 N. Länge 350 Meter.
150,0	„	weisses Gusseisen gaben in 4 Stund. 0,0015 N. Kleine Bruchstücke.
140,07	„	graues Gusseisen gaben in 12 Stund. 0,0000 N.

Den Stickstoffgehalt hat Boussingault theils in der Gestalt von Ammoniak, theils im freien Zustande bestimmt (C. r. LII, p. 1008 u. p. 1249). Das erste Verfahren bestand in der Behandlung des rothglühenden Eisens nach der Weise von Lavoisier mit Wasserdampf. In dem wieder verdichteten Wasser wurde das Ammoniak auf die

[redacted]

Art bestimmt, wie es in den Regenwässern zu geschehen pflegt. Blinde Versuche in demselben Apparat bewiesen zunächst, dass in dem verdichteten Wasser keine Spur Ammoniak zu erkennen war, bei Anwendung von 42 Grm. und 13,66 Grm. Gusstahl fand man resp. 0,00023 NH_3 und 0,00081. Während der ganzen Versuchsdauer enthielt der entweichende Wasserstoff Schwefelwasserstoff, aber kein Ammoniak.

Nach Despretz bereitetes Stickstoffeisen, auf dieselbe Art zersetzt, gab bedeutende Mengen Ammoniak. Aber das Verfahren ist für genaue Bestimmungen unzulänglich.

Andere Versuche, in denen das Eisen in Säuren unter Abschluss der Luft gelöst wurde, lieferten das bis jetzt unerklärliche Resultat, dass, selbst wenn durch Wasserstoff reducirtes Eisenoxyd oder Eisenchlorür zum Versuch diente, dennoch ein Ammoniakgehalt in der Flüssigkeit nachweisbar war, während unter denselben Umständen Zink nicht die geringste Spur Ammoniak erzeugt.

Das beste Verfahren zur Ermittelung des Stickstoffs scheint die Eliminirung desselben in freiem Zustande, aber nicht durch die schon früher mehrfach empfohlene Methode der Oxydation, welche bekanntlich sehr schwierig und langsam vor sich geht, sondern durch Zersetzung des Eisens mittelst Schwefelquecksilber. Der Verf. glühte zu dem Zweck in einem Verbrennungsrohr Eisen mit dem etwa 30fachen Gewicht Zinnobers, nachdem vorher durch trockne Kohlensäure alle Luft aus dem Rohr vertrieben war und fing über Quecksilber das Gas auf, indem er durch Kalilauge die Kohlensäure absorbiren liess. Nach vollendeter Zersetzung wurde durch einen neuen Kohlensäurestrom der Rückhalt an Stickstoff ausgetrieben. Wählt man das Verbrennungsrohr lang genug, so verdichtet sich der nicht in chemische Wechselwirkung mit dem Eisen getretene Zinnober hinter der Stelle, und man kann ihn wieder durch Hitze zurücktreiben und von Neuem zur Wirkung gelangen lassen. Das Eisen geht bei dieser Operation in Magnetkies über.

Die Resultate, welche der Verf. erhielt, natürlich ohne ›ntrole darüber ausführen zu können, waren folgende:

Das nach Despretz's Verfahren dargestellte Stick- offeisen gab 2,66 p.C. N, die dabei verwandte Menge nnober enthielt 0,2 C.C. Stickstoff, d. h. $\frac{1}{300}$ von der beim ersuch erhaltenen Menge Stickstoffgas.

Ein Gusstahl lieferte 0,00057 p.C., ein weicher Eisen- aht 0,00124 p.C., eine andere Probe weichen Eisens 0068 p.C. Stickstoff.

Schliesslich wollen wir nicht unterlassen, der Versuche arré's (C. r. LII, p. 799) und J. Bouis' (C. r. LII, 1195) zu gedenken, welche die Annahme Caron's (s. ›en) bestätigen, dass die Vernichtung des sehnigen Ge- ges des Stabeisens während des Cämentirens hauptsäch- :h auf Rechnung des zu langen Erhitzens zu setzen sei. arré's Versuche sind ausserdem beachtenswerth, weil e für gewisse Umstände die Möglichkeit einer Wieder- ifhebung des krystallinischen Gefüges von Cämentstahl- äben darthun.

Die Umänderungen, welche das Stabeisen während :s Cämentirens in Bezug auf sein Gefüge erleidet, theilt :r Verf. in drei Stufen.

Die erste manifestirt sich durch blättrigen Bruch mit emlich lebhaftem Glanz auf den breiten Schuppen, unge- hr wie altes Eisen, welches lange Zeit häufigen Erschüt- rungen ausgesetzt war.

Die zweite zeigte einen Bruch und Glanz, der dem :s weissen Gusseisens sehr ähnlich ist.

Die dritte ist glanzlos und hat das Gefüge des ooli- ischen Kalksteins, durch Anschlagen oder Bröckeln kann an ganze Stücken von 2—3 Mm. Durchmesser davon strennen.

Keine Härtung, auch wenn sie mehrfach wiederholt ird, ist ein Heilmittel für dieses blättrige Gefüge, die ämmerbarkeit des Stücks ist fast ganz verloren gegan- en, — eine bekannte Thatsache. Aber wenn die Hitze



höchst einfachen Process wieder
den Stab, so wie er kalt aus
vor der Härtung so schnell als
die höchste Temperatur, welche
tirens ausgesetzt war, und lässt
erkalten.

Von 60 Proben missglückte
fahren im Einzelnen war folgen
dem Cämentkasten kam, wurde
ohne dass er Biegsamkeit zeigt
trocken und senkrecht zur Län
der Bruchstücke wurde wie gewö
die bekannten Eigenschaften des
heizte man auf und zerbrach es
ten; es zeigte die Eigenschaften
Stahl inne stehenden Körpers,
bedeutend, und das Gefüge im
eisens. Das dritte Drittel, geh
verhielt sich wie ein hämmerb
Stahlschicht.

Die Fabrikanten, welche i
unter den Hammer oder das
pflegen, um sie weicher und z
ses Resultat nur erreicht du
jener Operation nur vorangeh

ein sehr sehniges Stabeisen, welches grösseren Kohlenstoffgehalt besass, als Krupp'scher Stahl, im Wasserstoffstrom geglüht, in der Meinung, dass dasselbe sich vielleicht in Stahl umändern könnte, da der Kohlegehalt in beiden sich grösstentheils in demselben Verbindungszustande befinde. In der That wurde schon nach einigen Stunden das Stabeisen krystallinisch, brüchig und sah wie Stahl aus. Aber es war doch Stabeisen geblieben, denn es wurde nicht dauernd magnetisch, und bei der Bearbeitung in der Schweisshitze bekam es seine sehnige Structur wieder. Eben so wurden Eisenbarren und Kupferspiralen durch Glühen im Wasserstoff brüchig und das Silber wurde zerreiblich; der Verf. glaubt daher, dass das Brüchigwerden durch Glühen im Ammoniakgas auf einer Zersetzung des letzteren in Wasserstoff und Stickstoff beruhe. Inzwischen überzeugte er sich, dass Hitze allein auf Eisen dieselbe Wirkung, jedoch langsamer, ausübt, und dass der Stahl selbst nach sehr langem Glühen in Wasserstoff seine Hämmerbarkeit nach der Härtung noch beibehält. Es findet daher zwischen Stabeisen und Stahl ein capitaler Unterschied statt, der noch zu suchen ist.

Die Anwendung feuchten Wasserstoffs auf die gekohlten Eisenarten hält der Verf. in manchen Fällen für sehr nützlich, weil sie dadurch Schwefel, Phosphor u. dergl. verlieren.

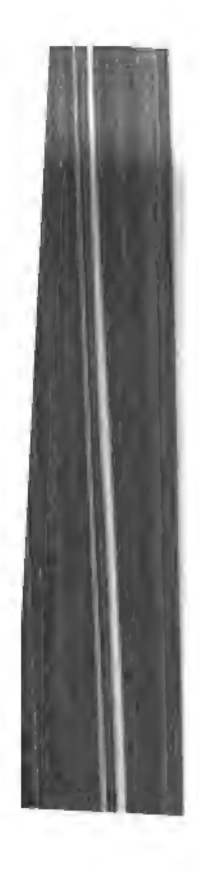
XIV.

Ueber stickstoffhaltige Verbindungen. Ueber Knallsäure und ihre Derivate.

Von

J. A. Gentele.

Erst nachdem ich meine Ansichten über die Constitution der Knallsäure in diesem Journal, Bd. LXXIV, p. 193, veröffentlicht hatte, kamen mir die neuen Arbeiten



sie es vorher gewesen sind, wenn
erhalten worden sind, welche do
führen können, als zu welchen di
sind.

Auch bei diesen Untersuchun
gründeten Betrachtungen wurde
gen Ansicht ausgegangen, dass v
in der älteren Formel vom Knall
die *Hälfte* in einem anderen Zust
Dass diess sich nicht so verhalte,
Stelle gezeigt. Nun fand aber
dem im Knallsilber enthaltenen
gen den ganzen Gehalt von 9,
Ammoniak überführen lassen,
HAd überführbare N sich zu den
den verhält wie 6,2 : 3,1 : 3 : 2,
wird, wenn, wie ich gethan hab
N_2Cy_2 angenommen wird, von v
säure blos Cy_2 die Zersetzung i

Ohne die Richtigkeit meine
tution der Knallsäure mit and
Gründen behaupten zu können
um zu zeigen, dass die vorlieger
für sie bestimmt unrichtig seie
die zweierlei Zustände des Stick

abzuleiten von dem Methylwasserstoff C_2H_3, H oder von C_2HHHH, in welchem im Knallquecksilber 2 H durch 2Hg, 1H durch Cy, 1H durch NO_4 ersetzt sei. Diese Ansicht soll nun zwar die detonirende Eigenschaft der Verbindung erklären auch die verschiedenen Zustände des N, aber ihr stehen entgegen, dass C_2H_3, H bis jetzt keine Säure noch weniger eine zweibasische ist, denn bekanntlich haben Verbindungen vor und nach ihrer Nitrisirung immer das gleiche Saturationsvermögen, ob dieselben Säuren oder auch Basen sind.

Schischkoff dagegen giebt der Knallsäure die Formel:

$$2CyO, HO + C_4H_2NO_4, N,$$

wonach dieselbe cyansaures Acetonitril ist, worin 1 Atom H des Acetonitril durch NO_4 ersetzt sei. Auch diese Formel erklärt die detonirenden Eigenschaften ihrer Verbindungen, zwei verschiedene Zustände des N, aber die Säure würde auf 8C nur 2 Atome Basis neutralisiren können. In beiden Formeln aber findet sich der Stickstoff in den zweierlei verschiedenen Zuständen in dem Verhältnisse wie 1 : 1.

Als Hauptstütze für die Ansicht, die Knallsäure sei eine Nitroverbindung, gehen Kekulé und Schischkoff von der Zersetzung der Knallsäure durch Cl und Br aus. Indem beide durch Einwirkung von Chlor auf Knallquecksilber Chlorpikrin oder Brompikrin erhielten, ohne alle Entwickelung von CO_2, so gilt diess denselben als *ausgemacht*, dass das Knallquecksilber eine *Nitroverbindung* sei, weil das Chlorpikrin eine solche ist. Man würde allerdings dieser Ansicht beipflichten müssen, *wenn das Chlorpikrin eine Nitroverbindung wäre.* Allein dass dieses nicht so ist, geht daraus hervor, dass diese Verbindung beim Erhitzen nicht verpufft, also gerade nicht die Eigenschaft einer Nitroverbindung zeigt, obwohl das Chlor diese Verpuffung nicht hindern würde, da aller Chlorkohlenstoff beim Glühen in Chlor und Kohle zerfällt, die also recht wohl verbrennen könnte. Das *Chlorpikrin* ist also wenigstens nicht $C_2Cl_3NO_4$, sondern viel wahrscheinlicher $NCl_3, 2CO_2$, welche Verbindung nicht verpuffen kann, und etwa mit $NH_3 2CO_2$



erklärlich, denn

$$NCl_3,2CO_2 + 6KO = 3KCl -$$

Wenn man die Ansicht, Nitroverbindung sei, aufgiebt, dieselbe zu Grunde legt, so sogenannten Chlorpikrins nich

$$N_2Cy_3,3HO + 2(CO_2$$
$$= 2(NCl_3 + 2CO_2) + 2E$$

wornach das Product dasselbe Auch hier kann durch Einwirk CyCl Chlorkohlenstoff entstand pikrin verunreinigte. Jedenfalls die Gründe an, warum die Kr warum auch $CO_2 + CO$ zu CO_2 pikrin bleibt.

Wenn Kekulé weiter ang quecksilber nach seiner Form bindung hergestellt, in der also: $C_2(NO_4)Cy,Br_2)$, welche eine einfache Substitution statt chem Producte noch Cy durc Brompikrin C_2NO_4,Br_2 herzust im Geringsten, dass dieses Br tutionsproduct der Knallsäure

Verbindung $NCy_3, 2CO_2$ in $NBr, 2CO_2 + CyBr$ übergeführt werden, und man kann demnach verschiedene Verbindungen zwischen Brompikrin und Cyanpikrin, und so auch wohl entsprechende Chlorverbindungen herstellen. Dass übrigens in dieser Cyandibrompikrin genannten Verbindung sich das Cyan werde nachweisen lassen, ist um so weniger zu bezweifeln, da das Cyanpikrin darin sich ähnlich dem Chlorpikrin mit weingeistigem Kali nach der Gleichung:

$$NCy_3 + 2CO_2 + 6KO = KO, NO_3 + 3KCy, 2(KO, CO_2)$$

zersetzen muss.

Kekulé's Resultate über die Zersetzung des knallsauren Quecksilberoxyds durch Schwefelwasserstoff und Schwefelwasserstoffbaryum geben über die Constitution der Knallsäure mehr Aufschluss als vermuthet worden ist. Hier wird angenommen, in dem Atomencomplex und der Nitroverbindung $C_2(NO_4)Cy, Hg_2$ werde das Cyan vollständig zur Bildung von Schwefelcyan-Schwefelammonium verwendet. NO_4 gebe durch Reduction Ammoniak, und der Sauerstoff von NO_4 werde zur Bildung von CO_2 verwendet. Hiergegen ist einzuwenden, dass kein Fall bekannt ist, wo NO_4 in einer Verbindung, wenn es durch HS in HAd, oder Ad übergeht, mit dem Kohlenstoff derselben Verbindung CO_2 bildet. Es bildet sich vielmehr stets HO und der Schwefel wird abgeschieden; auch fand Kekulé, dass hierbei nicht so viel CO_2 entwickelt wird, als der Gleichung

$$C_2(NO_4)CyHg_2 + 2HS = 2HgS + 2CO_2 + NH_4S, CyS$$

entspricht. Nun kann man billig fragen, wohin ein Theil des C und O gekommen ist? Da sich der Vorgang nicht nach der vorliegenden Gleichung erklären lässt, so beweist dieses, wie auch Gay-Lussac und Liebig fanden, dass die Zersetzung eine verwickeltere ist. Legt man meine Formel für die Knallsäure zu Grunde, so könnten bei der Zersetzung des Quecksilbersalzes folgende Zersetzungen eintreffen.

$$N_2Cy_3 3HgO + 2(CO_2 + CO, HgO) + 7HS = (NCyS_2 + 2CO_2) + NH_3 + 2CO_2, HCy + Cy.$$

Es wird unter Freiwerden von CyH und Cy ein Product gebildet, das der Verbindung $C_2(NO_4)Cy, Br_2$ entspricht,



folgen...

$$N_2Cy_3, 3HgO + 2(CO_2 + \ldots$$
$$= 2NH_3, 3CyS, 3HS, 4CO_2, \ldots$$

wornach etwas Schwefel gefällt
CyS, HS zugegen sein muss. A
S ist die Bildung von Ueberschw
wahrscheinlicher, wornach die
und CyS, HS_2 enthält. Daher ko
sac und Liebig das entstanden
felcyanwasserstoffsäure verschied
Eisenoxydsalze roth, aber fällte
der Ueberschwefelblausäure). Na
Luft fiel ein gelbes Pulver nied
schwefelblausaures Ammoniak.
weise findet man nun ferner,
Knallquecksilber nach meiner F
werden können, also $\frac{4}{10}$ statt
Gleichung mit der alten Forme
fand, dass das Knallsilber da
etwas über 2 At. Schwefel
seiner Formel enthalte. Hier
Knallsilber 2CyS, HS + CyS + H
silber nach Liebig's Formel
$CySHS_2$ vorhanden ist, und 2,
in CyS, HS übergegangen ist. I

aber CyAd zersetzt sich mit HO in Harnstoff, wenn es aus Verbindungen ausgeschieden wird.

Bei der Zersetzung des Knallsilber mit schmelzendem Kali, welche ohne alle Explosion und nicht wie bei einer Nitroverbindung vor sich geht, hat man für die Bildung der Cyansäure die Gleichung:

$$N_2Cy_3, 3AgO + 2(CO_2 + COAgO) + 3KO, HO$$
$$= NH_3, 4(KO, CO_2)2AgO + 3AgO + 3(KO, CyO) + N.$$

In allen oder den meisten Fällen, wo die knallsauren Salze explodiren, scheint die Oxalsäure darin die Veranlassung zu sein. Bei den Verpuffungen oxydirt sich CO zu CO_2 auf Kosten des in den Oxyden reichlich vorhandenen O, und deswegen sind auch die Salze der leichter reducirbaren Metalloxyde mehr explodirbar, wie auch die oxalsauren Salze derselben Oxyde leichter zersetzbar sind. Dabei wird sich auch N_2Cy_3 zersetzen, und die auf einmal freiwerdenden CO_2-, N- und Cy-Gase bewirken die Verpuffung. Die Salze der eigentlichen Nitroverbindungen verpuffen alle gleich stark, weil der Vorgang eine Verbrennung des C auf Kosten von NO_3 und nicht auf Kosten des Metalloxydes ist. Bei der Zersetzung der knallsauren Zinkalkalimetalle erfolgt zwar auch keine Oxydation, aber die Oxalsäure wird doch zersetzt, und mithin CO und die Zersetzungsproducte von CN_2, Cy_3 werden frei, zum wenigsten NCy_2 und NCy.

Bei den Zersetzungen des knallsauren Quecksilberoxyds auf nassem Wege scheint es die Zersetzbarkeit von N_2Cy_3 zu sein, die der von C_2O_3 ähnlich ist, welche die Zersetzung veranlasst, und wie man $C_2O_3 = CO_2 + CO$ schreiben kann, so lässt es sich auch mit $N_2Cy_3 = NCy_2 + NCy$ thun; auf dieselbe Art wie $CO_2 + CO$ sich in die beiden Componenten zersetzt, geschieht es auch, nur wie es scheint noch leichter mit $NCy_2 + NCy$. Die Bildung der Fulminursäure ist eine hierher gehörige Zersetzung. Dass die Angabe von Liebig, die Fulminursäure sei eine isomere Modification der Knallsäure, in welche dieselbe gerade auf übergehe ohne alle Nebenproducte, ist von Schischkoff und Kekulé widerlegt worden. Nach beiden letzteren entsteht aus 2 At. Knallsäure im Queck-



sehr einfach erklärt. Dieselbe An

Geht man von meiner For Quecksilberoxyd aus, so kommt dass die Fulminursäure

$$NCy + CO_2 + CAd + C$$

also eine Verbindung der Oxamin sei. Zuerst möchte das knallsau fallen in

$$NCy_2 + NCy + 2(CO_2 + CO$$

aber NCy_2 wird damit und mit H

1) $NCyCO_2 + CO, HO$ ur

2) $NCy + CO_2 + CAd +$

und 1 ist vielleicht das Nebenpr abgeschiedenen Quecksilberoxyd HAd und CO_2 abgeben kann.

So lange die eigentlichen Zer Bildung der Fulminursäure aus nau bekannt sind, kann natürlich muthung ausdrücken. Es dürft darbieten zu untersuchen, in w die Fulminursäure eben so einf klärt, wie die für die Knallsäure

Zuvörderst bemerkt Liebig

Ausnahme der Ammo

auch im Knallsilber vermögen HO zu zersetzen aber nicht N allein.

Von der Kaliverbindung giebt er an, dass sie mit Chlorkalium geschmolzen HCy, CO_2, HAd, HO, CO_2 bildet und ein Gasgemenge, worin auf 1 Volum N 2 Vol. CO_2. Im Rückstande bleibt neben KCl auch KCy. Ohne Zweifel ist die Zersetzung folgende:

$$2(NCy + CO_2 + CAd + CO_2 + CO, KO)$$
$$= 2N, 2KCy, 6CO_2, HCy, HAd,$$

wobei also auch die Oxaminsäure selbst, nämlich $2(CO_2 + CAd + CO_2 + CO)$ die Bildung von HCy, HAd veranlasst.

Die Entwickelung von N hierbei erklärt sich von selbst. Dass fulminursaures Kali dann auch bei der Verbrennung unter Rücklassung von cyansaurem Kali verglimmen könne, ist eine nothwendige Folge des gebildeten Cyankaliums.

Das fulminursaure Ammoniak giebt nach ihm beim Erhitzen dieselben Producte aber auch Cyansäure, die sich mit dem Ammoniak, das vorher überging, zu Harnstoff umwandelt. Für diese Zersetzung hat man die Gleichung

$$NCy + CO_2 + CAd + CO_2 + CO, HO, HAd$$
$$= N, CyH + CyO, 2HAd, 2CO_2.$$

Die Oxaminsäure giebt wie für sich erhitzt die Cyansäure. Auch hierbei muss N frei werden.

Nach Schischkoff, der in der Fulminursäure keine Oxalsäure vermuthet, zersetzen sich ihre Salze mit concentrirter Schwefelsäure in HAd, CO_2, CO ohne alle Schwärzung. Diess sind die Zersetzungsproducte der Oxaminsäure mit Schwefelsäure. Die Basis NCy bleibt wahrscheinlich mit SO_3 verbunden. Mit starker Salzsäure werden dieselben Producte erzeugt. Bei nicht zu lange dauernder Einwirkung fällt die Lösung Kalk- und Barytsalze. Hier möchte erst entstehen $NCy, HCl + HAd, HCl + 2(CO_2 + CO, HO)$. Aber die Zersetzung nimmt in Gegenwart von NCy mit der Affinität von N zu H, und der von CO zu O den weiteren Verlauf:

$$NCy, HCl, HAdHCl + 2(CO_2 + CO, HO)$$
$$= Cy, Ad, HCl + HAdHCl + 4CO_2$$

und Cy, AdHCl zerfällt mit 4HO in $2HAd, 2CO_2$, so dass



$NCy + CO_2 + CAd + CO_2 + \ldots$

$= NCyNO_2 + NO_3, HO + 4CO_2 + \ldots$

und $NCyNO_2 + NO_3, HO$ möchte

sein, die sich hierbei bildet.

Sowohl Kekulé als Schis
bei Einwirkung von Chlor Chlor
für die Gleichung:

$$NCy + CO_2 + CAd + CO_2 + \ldots$$
$$= (NCl_3 + 2CO_2) + CyCl + \ldots$$

Chlorpikrin.

und Kekulé giebt dabei besti
an. Nach ihm erhält man bei A
Cyandibrompikrin, wenn man
Brom anwendet, was sich nach

$$NCy + CO_2 + CAd + CO_2 \ldots$$
$$= (NCyBr_2, 2CO_2) + 2C\ldots$$

ergiebt, wobei ebenfalls CO_2 en
Cyandibrompikrin wird ebenfall

$$NBr_3 + 2CO_2$$

zerfallen.

Was nun noch ausser d
Zersetzungen für die Annahme
Zusammensetzung des Cuprami
koff = $C_6N_3H_2NH_2CuO_6, NH_3$.
es nichts anderes als fulminur

welche eine ähnliche Zusammensetzung haben wie ($SO_3 + SO_2, HO$) die unterschweflige Säure, die Säure $NO_2 + SO_2, HO$, wovon uns nur die Salze $NO_2 + SO_2, MO$ bekannt sind, weil die abgeschiedene Säure mit HO in NO, SO_3, HO zerfällt. In diesen Säuren sind oft die Oxyde zweier verschiedener Elemente zu der Säure vereinigt, wovon das eine mit der Säure ohne Abscheidung von HO verbunden ist; diese Säuren können nur in selteneren Fällen abgeschieden werden, ohne dass Zersetzung eintritt.

Schischkoff behandelte die Fulminursäure mit Salpetersäure, und erhielt so ein Product, dem er die rohe Formel:

$$C_4N_4O_{12},$$

die theoretische $N, C_4(NO_4)_3$

gab, und welches er Trinitroacetonitril nennt.

So neu und so widersinnig es auch denjenigen Chemikern vorkommen mag, welche ihre Formeln nach der Kerntheorie aufstellen, so gebe ich doch dieser Verbindung die Formel $NO_2 + CO$, 4 Mal genommen $= C_4N_4O_{12}$. Sie entspricht der wasserfreien Oxalsäure. Für ihre Entstehung spricht nichts anderes, als dass sich unter den Umständen, wo sie sich bildet, NO_2 und CO treffen, gerade wie es bei der Bildung der Knallsäure mit N, Cy, oder NO_2, NO und 3HCy der Fall ist.

Dass aber $NO_2 + CO$ wasserfreie Säure ist, erhellt aus dem Umstande, dass Schischkoff nach dem Vermischen mit überschüssigem Ammoniak und Zufügen von salpetersaurem Silberoxyd sein Salz

$$C_4N_{10}H_{14}Ag_2O_{26}$$

$$= C_4(NO_4)_3NAg_2, 2NH_3 + 2HO + 2NO_6, Am$$

seiner Schreibart erhielt.

Die Säure verwandelt sich nämlich, wie die wasserfreie Oxalsäure es thun würde, mit HAd in die Aminsäure:

$$NO_2 + CAd + NO_2 + CO, HO,$$

entsprechend der Oxaminsäure:

$$CO_2 + CAd + CO_2 + CO, HO.$$

Bei zugesetztem Silbersalz mit überschüssigem Ammoniak bildet sich das Silbersalz derselben und dieses giebt mit salpetersaurem Ammoniak das Doppelsalz:



seinem Trinitroacetonitril 1 At.
und so $C_4(NO_4)_2NH_4,N$ entstan
merkwürdiger Weise eine *Säu*
gefunden hat, dass es auf ähn
handlung irgend einer Nitrove
bei solchen Reductionen stet
diese Theorie nicht richtig sei

Ich gebe für die Entsteh
aus $NO_2 + CO$ die Gleichung:

$$4(NO_2 + CO) + 8H$$
$$= CyAd, 2(NO_2 + CO$$

d. h. es hat sich aus 2(CO und
gebildet, und diese Bildung v
NO_2 ist nicht weniger wahrscl
Cyans bei der Einwirkung vo
ist das Product des Dinitroamr
sie muss die Salze:

1) $CyAd, NO_2 + CO, HO, N$
2) $CyAd, 2(NO_2 + CO, MO)$
3) $CyAd, NO_2 + CO, HO, N$
4) $CyAd, NO_2 + CO, HO +$
5) $CyAd, NO_2 + CO, MO +$

geben können, wovon Schis

muss, ersieht man auf den ersten Blick, denn CyAd muss zuvörderst dabei in Kohlensäure und Ammoniak zerfallen. Dass sie viel weniger flüchtig ist als $NO_2 + CO$ entspricht allen Cyanamidsäuren.

Das Trinitroacetonitril oder die Säure $NO_2 + CO$ wird bei 60° unter Entwickelung rother Dämpfe zersetzt. Diese Dämpfe sind wohl durch Oxydation gebildete NO_3, welche neben CO oder CO_2 entweichen und der Geruch möchte ihr zugehören. Seine Verpuffung bei rascher Erhitzung ist erklärlich. In Wasser zersetzt es sich in CO_2 und einen neuen Körper, $C_2(NO_4)_3NH_4$, welchen Schischkoff Ammoniumtrinitromethylür nennt. Aber in starkem Alkohol geht die Zersetzung ohne alle Kohlensäureentwickelung vor sich, indem nach seiner Vermuthung nebenbei $C_2(NO_4)_3NH_4 + 2CO_2$ gebildet wird.

Dieses neue Product, das Ammoniumtrinitromethylür ist offenbar ein Ammoniaksalz, denn es entwickelt mit Kalk schon in der Kälte Ammoniak; concentrirte Schwefelsäure scheidet daraus die Säure ab, die er Trinitroform nennt, und welcher er die Formel $C_2(NO_4)_3H$ giebt, welche mit HAd wieder Ammoniumtrinitromethylür, $C_2(NO_4)_3NH_4$, bildet. Da der Methylwasserstoff C_2H_3, H mit Ammoniak sich passiv verhält, so kann auch $C_2(NO_4)_3H$ keine Säure sein, also ist diese Constitution völlig unannehmbar.

Wenn man meine Ansicht über die Zusammensetzung des Trinitroacetonitrils, der Säure $NO_2 + CO$ bei der Bildung dieser neuen Säure zu Grunde legt, so hat man die Gleichung: $4(NO_2 + CO) + 4HO$

$$= (3NO_3 + 2CO, HO + HAd) + 2CO_2,$$

worin $3NO_3 + 2CO, HN$ = der neuen Säure (Trinitroform) und $3NO_3 + 2CO, HO, HAd$ = dem Ammoniaksalze = Ammoniumtriacetomethylür, aus welchem starke Säuren die Säure, Alkalien das Ammoniak abscheiden. Der Verlauf der Zersetzung ist erklärlich.

Die Zersetzung in starkem Alkohol ist offenbar dieselbe. Aber weil nicht Wasser genug vorhanden ist, so nimmt der Alkohol zugleich Theil daran nach der Gleichung

$$4(NO_2 + CO) + 2HO + 2(HO, C_4H_5O)$$
$$= (3NO_3 + 2CO, HO, HAd) + 2(C_4H_5O, CO_2),$$



säure enthalten Nitroverbindun
dig sein, die Existenz von mi
geben. Dahin gehören die von
denen Schwefelsäuren, die O:
die Säuren $CO_2 + CCyHO$ statt C(
statt $CO_2 + 2CO, HO$; $NO_2 +$ C(
als $CO_2 + CO, HO$. Auch die S
hierher. NCy_2 entspricht C(
$+ NCy, 3HO$ der Säure $CO_2 +$
sirten Oxalsäure entspricht. S
meiner Ansicht zugleich ang
der Kerntheorie unzulässigen
gen der Knallsäure und Fulm
anspruchen weder in Betreff
niger in Betreff ihrer Wahrsc
erinnern, dass meine Erklärun
der von Berzelius entwi(
indem er solche Verbindunge
die Oxalsäure als mit CO g
$+ CO, HO$, wie ich sie schrei
ohne Abscheidung von HO :
Oxalsäure gegenüber der Ko
zeigt, ist nicht zu verwunder

e besondere Art der Verbindungsweise ausdrücken sollte, ovon wir die wahre Ursache ebensowenig kennen, als e die Kerntheorie durch ihre Formeln erklären kann, rum der *eingebildete* Kern gerade so sich zusammengepft habe. Indessen wird eine nächstfolgende Abhandng berühren, welche Gemeinschaft die organischen und organischen Verbindungen in dieser Beziehung mit einder haben.

XV.

Notizen.

1) *Acetoxybenzaminsäure, isomer mit Hippursäure.*

Wenn in der Benzaminsäure (Oxybenzaminsäure) 1 At. asserstoff durch 1 At. Acetyl ersetzt wird, so erhält man ne mit der Zusammensetzung der Hippursäure gleichlaunde Formel. Diese isomere Säure lässt sich nach G. C. Fosr (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXVII, 165) auf dreierlei rt darstellen:

1) durch Erhitzen der Benzaminsäure mit Eisessig bis 00°: $C_{14}H_7NO_4 + C_4H_4O_4 = C_{18}H_9NO_6 + 2\dot{H}$.

2) durch Erwärmen von benzaminsaurem Zinkoxyd it Chloracetyl auf 100°: $\dot{Z}nC_{14}H_6NO_3 + C_4H_3O_2Cl = C_{18}H_9NO_6$ -ZnCl.

3) durch Erhitzen von benzaminsaurem Zinkoxyd mit Aeq. Essigsäure oder von salzsaurer Benzaminsäure mit ssigsaurem Kalk. Indessen diese Art der Darstellungseise erfordert zu hohe Temperatur und ist nicht empfehnswerth.

Die auf die beiden ersten Weisen dargestellte Säure, *cetoxybenzaminsäure*, bindet man an ein Alkali, zersetzt die ösung durch Salzsäure und krystallisirt die gefällte Säure inige Male aus Wasser oder Alkohol, dann ist sie rein.

Sie ist farblos, in kaltem Wasser und Aether fast unislich, wenig in kochendem Wasser, leicht in heissem

Weingeist löslich. Ihr Geschmack ist bitter, dem Salpeter ähnlich. Die mikroskopischen Nadeln schmelzen bei 220 bis 230° und sublimiren schon bei geringerer Temperatur. In kalter concentrirter Schwefelsäure und Eisessig löst sich die Säure unzersetzt, in verdünnter Schwefel- oder Salzsäure wird sie bei hoher Temperatur in Essigsäure und Benzaminsäure zerlegt. Die Krystalle sind wasserfrei.

Die Zusammensetzung der Säure ergab sich zu $C_{18}H_9NO_6$ in 100 Theilen:

						Berechnet.
C	60,36	59,88	60,49			60,33
H	5,02	5,23	5,06			5,03
N	—	—	—	7,80	8,25	7,82
O	—	—	—	—	—	26,82

Die Salze der Säure, welche der Verfasser untersuchte, sind folgende:

Das *Kalisalz*, direct dargestellt, ist in Wasser und Alkohol leicht löslich und wird durch Aether gefällt.

Das *Natronsalz*, dem vorigen ähnlich, enthält Krystallwasser.

Das *Barytsalz* ist in Wasser sehr leicht löslich und bildet feine Nadeln, die auf 2 At. Salz 3 At. Wasser enthalten. Diese lösen sich in verdünntem Alkohol leicht, werden aber durch absoluten aus concentrirter wässriger Lösung gefällt.

Das *Kalksalz*, welches in kaltem Wasser nur wenig löslich ist, kann aus heisser Lösung in gut ausgebildeten rhombischen Tafeln 2. $C_{18}H_8NO_5\dot{C}a + 3\dot{H}$, erhalten werden.

Das Bleisalz schmilzt in heissem Wasser und löst sich allmählich darin auf.

Das Silbersalz fällt durch Wechselzersetzung nur aus sehr concentrirten Lösungen aus und ähnlich verhält sich das Zinksalz.

Den acetoxybenzaminsauren Aether konnte der Verfasser nicht rein erhalten und ebensowenig gelang die Reindarstellung der von Cahours mit dem Namen Glykobenzaminsäure bezeichneten Substanz.

2) *Zur Kenntniss der Diamylphosphorsäure.*

Diese schon von Fehling dargestellte Säure hat Dr. Kraut (Ann. d. Chem. u. Pharm. LXVIII, 102) in einigen ihrer Salze untersucht und im Allgemeinen die Angaben Fehling's bestätigt gefunden bis auf die eine, dass die freie Säure beim Kochen mit Wasser sich zersetzt, was der Verfasser nicht bemerken konnte.

Das *Kalksalz* bildet lange seideglänzende feine Nadeln, beim Trocknen papierartig zusammenschrumpfend, die in Wasser sich lösend lebhaft rotiren, beim Erhitzen bis 180° unverändert bleiben. Das Salz löst sich leichter in kaltem als heissem Wasser (100 Th. Wasser lösen bei 18° 1,605, bei 60° 0,903, bei 100° 0,873 Theile) und besteht aus

$$\dot{Ca}C_{20}H_{22}O_2\dddot{P}$$

Seine Lösung fällt Mangan-, Kupfer- und Silbersalze nur sehr unbedeutend, Blei- und Quecksilbersalze aber sehr stark.

Das Magnesiasalz scheidet sich beim Erwärmen seiner kalt gesättigten Lösung in asbestartigen Nadeln aus, die zu einer weichen fettartigen Masse zerfliessen.

Diamylphosphorsäure bildet ein saures und neutrales Salz mit Silberoxyd. Ersteres entsteht bei Sättigung der kalten Säure mit feuchtem Silberoxyd und scheidet sich aus der verdunsteten Lösung in mikroskopischen Nadeln aus $\dot{Ag}C_{20}H_{22}O_2\dddot{P} + C_{20}H_{22}O_2\dot{H}\dddot{P}$. Ersteres bereitet man durch doppelte Zersetzung von schwefelsaurem Silberoxyd mit diamylphosphorsaurem Baryt. Es bildet Nadeln, die bei 80° sich noch nicht zersetzen.

Die diamylphosphorsauren Salze liefern bei trockner Destillation eine wasserhelle Flüssigkeit, die wesentlich aus Amylen besteht und hinterlassen Metaphosphate, von Kohle kaum schwärzlich gefärbt.

Das aus dem Kalksalz erhaltene Destillat entwässert und rectificirt ging fast völlig unter 60 Grad über und hatte die Zusammensetzung $C_{10}H_{10}$.

---

3) *Ueber Oenanthylalkohol.*

Das Destillationsproduct des Ricinusöl mit Kalihydrat, welches bald als Caprylalkohol, bald als Oenanthylalkohol, bald als Caprylaldehyd, endlich als Gemenge von Methylönanthol mit Oenanthylalkohol angesehen worden ist, hat T. Petersen von Neuem untersucht und erklärt sich für die letzte Ansicht. (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXVIII, 69).

Destillirt man ricinölsaures Natron, dessen Säure aus $C_{36}H_{34}O_6$ besteht mit überschüssigem Natronhydrat und rectificirt das bei 170—180° Uebergegangene über Kali, so erhält man ein farbloses Destillat, welches gewaschen, mit einer concentrirten Lösung zweifach schwefelsauren Natrons breiartig erstarrt. Presst man diesen Brei ab und wäscht ihn mit Aether, worin die Krystalle fast unlöslich sind, so zieht der Aether den Oenanthylalkohol aus. Die krystallinische Masse, von welcher sich aus dem ätherischen Extract noch mehr in gallertartiger Form erhalten lässt, ist die Verbindung des Methylönanthols mit zweifach schwefligsaurem Natron, welche sich durch wiederholte Behandlung mit Wasser, Zusatz von schwefligsaurem Natron zum Oel und Waschen mit Aether, in weissen fettigen Blättern rein darstellen lässt. Zersetzt man sie mit heissem Wasser und rectificirt das Oel über wenig Kali, so destillirt das *Methyl-Oenanthol* bei 172° als farblose Flüssigkeit von aromatischem Geruch und 4,67 (berechnet 4,436) Dampfdichte über. Es hat die Zusammensetzung $C_{16}H_{16}O_2$.

Die entsprechende Ammoniakverbindung,

$$C_{16}H_{15}(NH_4)O_2, S_2O_4,$$

bildet perlglänzende fettige Schuppen, die leicht in Wasser, wenig in Alkohol, kaum in Aether löslich sind.

Der *Oenanthylalkohol*, aus der oben erwähnten ätherischen Lösung durch Verdunsten des Aethers erhalten, über etwas Kali rectificirt, gewaschen und getrocknet, ist ölartig, von 178,5° Siedepunkt (bei 761 Mm. B.) hat nur schwachen Geruch und besteht aus $C_{14}H_{16}O_2$. Dampfdichte 4,34 (berechnet 4,02).

Vermischt man 2 Th. desselben vorsichtig mit 1 Th. englischer Schwefelsäure, sättigt mit kohlensaurem Baryt

und verdampft in gelinder Wärme, so scheidet sich *önanthylschwefelsaure Baryterde* in perlglänzenden Schuppen aus, welche bitter schmecken, sehr leicht löslich in Wasser sind und bei 80° sich zu zersetzen beginnen. Die Analyse ergab die Formel $C_{14}H_{16}BaS_2O_9$, welche wohl 1 At. Wasserstoff zu wenig enthält, auch würde die gefundene Wasserstoffmenge besser mit H_{17} übereinstimmen, als mit H_{16}.

Oenanthylchlorür $C_{14}H_{15}Cl$. entsteht durch Behandlung des Alkohols mit Chlorphosphor. Es reicht angenehm nach Früchten, ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Siedepunkt 175°. Spec. Gew. 0,9983 bei 15°.

Wenn Oenanthyljodür (aus dem Alkohol mittelst Jod und Phosphor bereitet, von 192° Siedepunkt) mit Ammoniak gesättigt, im Oelbade erhitzt, dann mit Silberoxyd behandelt wird, so entsteht die Ammoniumbase $\left.\begin{matrix}C_{14}H_{15}\\H_3\end{matrix}\right\}NO$, die mit Salzsäure und Platinchlorüd leicht lösliche gelbe Blätter liefert.

Oenanthyl-Aethyloxyd $\left.\begin{matrix}C_{14}H_{15}\\C_4H_5\end{matrix}\right\}O_2$ ist eine farblose in Wasser nicht, in Alkohol und Aether lösliche Flüssigkeit von schwachem Geruch, die aus dem Alkohol, Jodäthyl und Natrium bereitet wird.

Durch vorsichtige Oxydation des Methylönanthols entstehen hauptsächlich Oenanthylsäure, demnächst Caprylsäure und auch andere fette Säuren.

Der Verfasser hat sich überzeugt, dass nach Städeler's Angabe durch Destillation äquivalenter Mengen von önanthylsaurem und essigsaurem Kalk das Methylönanthol sich ebenfalls bildet.

---

4) *Ueber Hydantoin.*

Dieser Körper ist nach A. Baeyer (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXVII, 178) ein Abkömmling der Harnsäure und zwar entsteht er durch Reduction des Allantoins vermittelst Jodwasserstoffs:

$$\underset{\text{Allantoin.}}{C_8H_6N_4O_6} + 2HJ = \underset{\text{Hydantoin.}}{C_6H_4N_2O_4} + \underset{\text{Harnstoff.}}{C_2H_4N_2O_2} + J_2.$$

[redacted]

Die Substanz bildet farblose Krystalle von schwach süssem Geschmack, leicht in Wasser löslich. Sie scheint schwach basische Eigenschaften zu besitzen. Mit Wasser bildet es, wie Alloxan, eine Säure, die Hydantoinsäure.

Betrachtet man die Verbindungen der Harnsäuregruppe als Amide der Kohlen- und Ameisensäure, so besitzt man in den beiden Endgliedern derselben, in einem das Amid der Kohlensäure (Harnstoff), im andern das Amid der Ameisensäure (Blausäure), aber als complicirteres Amid derselben das Hydantoin $C_6H_4N_2O_4 = 3\,C_2H_2O_4 + 2\,NH_3$.

---

5) *Ueber die Natur der Gährungen.*

Von L. Pasteur.

(Compt. rend. t. LII, p. 1260.)

An seine früheren letzten Mittheilungen über die Erscheinungen der Buttersäuregährung reiht der Verf. neue Beobachtungen über die Gährung an, welche zu bemerkenswerthen Schlüssen führen.

Das Buttersäureferment ist vom Verf. als ein organisirtes Wesen von der Art der Vibrionen erkannt worden. Diese leben, so viel bis jetzt beobachtet worden ist, indem sie Sauerstoff aufnehmen und Kohlensäure abgeben. Eben so ist es nach des Verf. Versuchen mit den Mucedineen, Torulaceen und dem Schimmel. Diese kleinen Pflanzen brauchen Sauerstoff eben so nothwendig als die gewöhnlichen Infusorien, und sie spielen dabei nicht die Rolle eines Ferments, d. h. das Quantum des durch jenen chemischen Process veränderten und von ihnen assimilirten Nahrungsmittels entspricht dem Gewicht ihres umgeänderten Gewebes. Anders verhält sich die Sache bei den Vibrionen der Buttersäuregährung. Diese leben einerseits ohne freien Sauerstoff und sind andererseits Ferment. Es fragt sich, hängen diese beiden Erscheinungen nicht nahe zusammen? Folgendes sind die in Bezug darauf angestellten Versuche.

In einen Ballon von ¼ Liter wurden 100 C.C. Zuckerwasser, mit Eiweissstoffen vermischt, eingeführt, der Hals ausgezogen, unter Quecksilber abgesperrt, ausgekocht und dann mit ein wenig frischer Bierhefe versetzt, ohne dass Luft eindrang. Die Hefekügelchen vermehrten sich nur wenig, dagegen wurden durch 1 Th. derselben zwischen 60 und 100 Th. Zucker in Gährung zersetzt.

Eben solches Zuckerwasser wie vorher wurde in einer flachen Schale in dünner Schicht mit etwas Bierhefe der freien Luft ausgesetzt. Die Vermehrung der Hefekügelchen geschah hierbei sehr rapide, aber ihr Gährungsvermögen war dabei fast vollständig verschwunden, denn 1 Th. derselben zerlegte nur 6—8 Th. Zucker. Dass hierbei Sauerstoff aus der Luft reichlich absorbirt wurde, lehrte der so abgeänderte Versuch, dass man die Gase nach dem Versuch analysiren konnte.

Diese Abschwächung in dem gährungserregenden Charakter der Hefe ist gleichwohl kein Beweis für eine tiefere Umwandlung ihrer Natur. Denn wenn man sie nachher unter Abschluss der Luft in Zuckerwasser verweilen lässt, so geht hierin von Neuem die Gährung vor sich und zwar höchst kräftig.

Die kleine Zellpflanze, Bierhefe genannt, kann sich also ohne freies Sauerstoffgas entwickeln, und dann ist sie Ferment oder sie lebt und vermehrt sich durch freien Sauerstoff, was man ihr normales Leben nennen könnte, und dann ist sie kein Ferment mehr, kann aber in jedem Augenblick unter günstigen Umständen sofort als Ferment wieder auftreten.

Der Schluss, den der Verf. aus seinen Beobachtungen zieht, ist dieser: Die Hefe lebt gewöhnlich durch Assimilation des freien Sauerstoffs, entzieht man ihr diesen, so entlehnt sie denselben anderen Substanzen, die denselben gebunden enthalten, und zersetzt diese, sofern sie überhaupt zu der Classe zersetzbarer Körper gehören, die man gährungsfähige bis jetzt zu nennen pflegt. Darin besteht also der Process der Gährung. Er ist der Respirationsprocess einer Pflanze oder eines Thieres, welcher mit gebundenem Sauerstoff vor sich geht und nothwendig die



neralien (s. dies. Journ. LXXV
ville nach den neuesten Mitt
mit der Einwirkung des Salzs
fortgesetzt. Es wurde das C
gewählt, weil es unter den in
bei Bildung verschiedener Mi
handen gewesen sein kann ur

Wird in einem zur lebhaf
cellanrohr Eisenoxyd mit eine
behandelt, so bildet sich, w
Eisenchlorid, das sich in noc
condensirt, und Wasser, welc
ist aber der Strom langsam
sich keine Spur Chlorid und
genau auf der Stelle, wo das
die schönsten messbaren Kry
von Elba gleich. Nur ein wen
daher sind auch die Krystalle
halten eine Spur Eisenoxydul
duction ergab). Arbeitet ma
Temperatur, so erhält man de
wie er sich in den Spalten
culaire).

Ein Stückchen Lava vom

das amorphe Oxyd lag, vor sich gehen konnte. Davon später.

Vermittelst desselben Verfahrens hat der Verf. Zinnoxyd, Magnesia und rothes Manganoxyd (Manganoxydoxydul?) krystallisirt erhalten. Zinnoxyd bildete anscheinend Quadratoktaëder, Magnesia hatte wahrscheinlich die Form des Periklases, aber beide waren nicht gross genug, um gemessen werden zu können.

---

7) *Bereitung der Orseille.*

Bekannntlich enthalten die Flechten aus denen man die Orseille bereitet, von diesem Farbstoff höchstens 10—12 p.C., und es ist vortheilhafter, diesen Farbstoff von der übrigen nutzlosen Masse zu sondern. Um diesen Zweck zu erreichen, sind schon seit langer Zeit mancherlei Vorschläge gemacht, unter denen der von Stenhouse, die Extraction mit Kalkwasser, der vortheilhafteste schien. Gaultier de Claubry (C. r. LII, p. 1252) hat das Verfahren geprüft und in der That sehr empfehlenswerth gefunden, wenn man die nöthige Vorsicht anwendet.

Unter allen Umständen entzieht Kalkwasser den Orseilleflechten ihren Farbstoff vollständig, und wenn man sobald dieses geschehen, das Kalkwasser mit Salzsäure übersättigt, scheidet sich der Farbstoff so vollständig aus, dass das Filtrat nach Absättigung und Eindampfung mit Ueberschuss von Ammoniak kaum Färbung verräth.

Wenn aber die Maceration der Flechten mit Kalk zu lange dauert, so wird je nach der Zeitdauer entweder ein Theil oder fast der ganze Farbstoff so wieder aufgenommen, dass Salzsäure nur wenig oder nichts fällt und das Filtrat mit Ammoniak sich reichlich und schön färbt.

Als Anhaltepunkt mögen einige Zahlen des Verf. dienen.

Es wurden 100 Grm. Madagascer Orseilleflechten mit 600 Grm. Kalkmilch (enthaltend 30 Grm. Kalk) macerirt während der Dauer von



12 Stunden, der Niederschlag mit S
das Filtrat färbte sich sehr s

---

8) *Unterschwefelsaure*

Dr. K. Kraut theilt über e
folgendes mit (Ann. d. Chem. u.

Unterschwefelsaurer Natron-Ba
willigen Verdunsten der Lösung
Aequivalenten. Zuerst scheide
Natronsalz aus und zuletzt bilde
Krystalle des Doppelsalzes $\dot{Ba}\ddot{\overline{S}}$ ·
ergab beim Zersetzen desselben

$\dot{Ba}\ddot{\overline{S}}$	42,26	
$\dot{Na}\ddot{\overline{S}}$	23,32	
$\ddot{\overline{S}}$	22,11	Glühv
$\dot{H}$	12,31	

Die Krystalle sind luftbes
Wasser zersetzt. Das von Sc
mit 6 At. $\dot{H}$ hält der Verf. für

Unterschwefelsaures Natron-S

sauren Kalis mit Baryt, Magnesia und Eisenoxydul, so-e des unterschwefelsauren Kupferoxyds mit Kalk und ıryt darzustellen schlugen fehl.

Wenn unterschwefelsaures Natron mit rauchender lzsäure vermischt wird, findet sogleich, beim Eindampfen it Essigsäure, allmählich Abscheidung eines krystallini-hen Niederschlags statt, der aber nicht saures Salz, ndern das gewöhnliche neutrale mit 2 At. Wasser ist.

Mit schwefliger Säure vermischte Lösungen des Na-nsalzes geben bei etwa 5° C. grosse Krystalle mit ,95 p.C. = 6 At. Wasser (54,78), welche aber schon bei wöhnlicher Temperatur 4 At. davon verlieren und auf pier ein Haufwerk des gewöhnlichen zweifach-gewässer-n Salzes hinterlassen.

Das unterschwefelsaure Manganoxydul, welches Ma-gnac als triklinisch mit 6 At. Wasser anführt, erhält an bei freiwilligem Verdunsten im rhombischen System it 3 At. Wasser: $\dot{M}n\dddot{S}+3\dot{H}$ in 100 Th.:

			Berechnet.
$\dot{M}n$	25,02	} 55,73	25,56
$\dddot{S}$	29,54		30,07
$\ddot{S}$ }	45,44 Glühverl.	24,63	24,06
$\dot{H}$ }		19,64	20,31

---

9) *Ueber Fleitmann-Henneberg's Phosphate.*

Die durch diese beiden Chemiker zuerst bekannt ge-achten phosphorsauren Salze nach der Formel $\dot{R}_6\dddot{\dot{P}}_4$ und $_0\dddot{\dot{P}}_4$ sind bisher nicht wieder untersucht. Gerhardt trachtete die nach der ersten Formel als Glührückstand nes sauren Phosphats $(\dot{N}a_6\dot{H}_2)\dddot{\dot{P}}_4$ und die anderen Salze r Gemische mit Natronsalz. Um diese Ansicht zu prü-n hat H. Uelsmann einige Versuche angestellt (Ann. Chem. u. Pharm. CXVIII, 99).

Es wurden 100 Th. pyrophosphorsaures Natron mit ,9 Th. metaphosphorsaurem in starker Ofengluth ge-



nach der Rechnung 40,81 p.C.
Gerhardt's Ansicht nicht begr
nigstens 2,26 p.C. Wasser bis zu
Salz zurückgehalten werden.

Die wässrige Lösung dieses
Tage im Wasserbade erhitzt wa
nach ½ stündigem Kochen aber t

Durch überschüssiges Silb
Natronsalz ein Silbersalz abgesc
ser Phosphorsäure enthielt. Das
verlor im Glühen 2,17 p.C., und
72,83—72,93 p.C. Silberoxyd. De
p.C. $\dot{A}g$ erfordern, und darnach
eine Zersetzung in $\dot{A}g_7\dot{H}\dddot{P}_4$ vor
frei wurde das Silbersalz befun

---

10) *Die Oxyde des Eisens und*
atmosphärischen Sauerstoff

Seine Ansicht über das
welches in der unmittelbaren
tens des Eisenoxyds an Eisen

Haufen dieser Rückstände entzünden sich oft von selbst, hauchen viel schweflige Säure und Schwefelwasserstoff aus und in ihren Spalten sieht man schöne Krystalle von Schwefel wie in den Solfataren. Haben sie Jahre lang an der Luft gelegen, so findet man Höhlungen im Innern, die mit prächtigen goldgelben messbaren Krystallen, $\dot{C}a\ddot{S}+2CaS+6\dot{H}$, ausgekleidet sind.

Die Vermuthung der leichten Oxydirbarkeit des Calciumoxysulfurets der Sodarückstände auf kaltem Wege hat sich in der That bestätigt. Als Oxydationsmittel wendet der Verf. dasjenige Eisenoxyd an, welches als Rückstand von der Erhitzung der Kiese behufs der Schwefelsäurefabrikation erhalten wird.

Wenn man gleiche Theile dieser Rückstände und zwar die von der Sodabereitung, so wie sie aus den Auslaugefässern kommen, unter Mühlsteinen mengt, so erhält man eine cämentartige Masse, deren Härte wie die der gebrannten Ziegeln ist und sich mit jedem Tage namentlich an etwas feuchter Luft vermehrt. Wird in den ersten Zeiten nach der Erhärtung die Porosität durch Zusammenpressen gemindert, so widersteht dieser neue Cäment dem Gefrieren und besonders dann, wenn man seine Oberfläche nach längerem Verweilen an der Luft mit einer Lösung kieselsauren Kalis benetzt. — Zur Bereitung des Cäments ist es stets vortheilhafter, frische Sodalaugenrückstände als alte zu verwenden und zu dem Gemisch beider Substanzen $\frac{1}{10}$ gelöschten Kalk zuzufügen.

Diese Masse des neuen Cäments wird man zu vielen Gegenständen der Maurerei, wie als Beton statt Pisé, Mosaikfussboden, Architekturzierrathen u. s. w., anwenden können. Seine Farbe ist rothbraun.

Der chemische Process bei der Erhärtung der Masse besteht in einer Oxydation des Schwefelcalciums zu Gyps, welche nach dem Verf. so vor sich geht: das Eisenoxyd giebt zuerst $\frac{1}{3}$ seines Sauerstoffs ab und wird zu Oxydul, das Eisenoxydul nimmt den Verlust aus der Luft wieder auf, giebt ihn darnach wieder ab und so fort bis alles zu Kalksulfat und Eisenoxyd geworden ist. Daher kommt es



Endresultat ist natürlich dasselt

Die Umwandlung der Masse einige Monate alter Ziegeln zei **nach innen** vor sich.

---

11) ***Organische Materie in ein***

Ein aus der devonischen F tes Eisenoxyd mit oolithischer s o n (C. r. LII, p. 975) zu ein sich zu überzeugen, ob es nicl noch heute geschieht, gebildet tirung organischer Stoffe, etwa oder Pflanzenbestandtheile oder ausser Spuren von Phosphorsä moniak und zieht daraus auf führten Schluss.

XVI.
Ueber die Zusammensetzung der kaukasischen Mineralquellen in verschiedenen Perioden.

Von

R. Hermann.

Kürzlich erschien ein Werk von Batalin, unter dem Titel: „Der District von Pâtigorsk und die kaukasischen Mineralquellen.“ Dasselbe zeichnet sich besonders durch eine sorgfältige Zusammenstellung der Literatur aus und enthält zugleich zahlreiche eigene Beobachtungen des Verfassers. Ausserdem giebt Batalin, abgesehen von den älteren Analysen von Löwig, Schwenson, Reuss und Neljubin, auch eine Zusammenstellung der von mir im Jahr 1829, von Fritzsche im Jahre 1842 und von Zinin im Jahre 1852 ausgeführten Analysen der kaukasichen Mineralwässer. Es lässt sich nicht leugnen, dass solche Vergleichungen ein besonderes Interesse darbieten, da sie einerseits ein sicheres Kriterium sind für die Genauigkeit der Analysen und andrerseits einen klaren Einblick in die Veränderungen erlauben, denen die Mischung der Mineralwässer im Laufe der Zeit unterworfen ist. Dabei versteht es sich aber von selbst, dass bei solchen Vergleichungen die Angaben der Chemiker genau wiedergegeben werden müssen. Leider hat Batalin bei der Angabe meiner Analysen einen bedauerlichen Irrthum begangen, indem er von der Ansicht ausging, dass ich das Volumen der untersuchten Wässer in rheinischen Kubikzollen, das Volumen der darin enthaltenen Gasarten aber in französischen Kubikzollen angegeben hätte, während doch auch letzteres Mass rheinländisches war. Ausserdem hat Batalin, abgesehen von diesem Irrthum, auch die Quantität der in der Alexanderquelle enthaltenen Gase falsch berechnet. Er giebt nämlich an, dass nach meinen Versuchen 16 Unzen des Wassers 7,0081 Gran freie Kohlensäure und 0,0509 Gran Schwefel-



von Fritzsche, Zinin und ...
zu geben. Dabei habe ich mir r
rung erlaubt, als ich das von Fr
gegebene Chlorkalium, unter Bei
nirung seiner Aequivalente von Cl
Natron, als schwefels. Kali berec

I. Quellen von :

Die Quellen von Pâtigorsk
schuka, eines 3236 russ. Fuss h
Gruppe von Kegelbergen gehört,
Kaukasus erheben. Das Gestein
einem schiefrigen Kalkstein, der
hält. Die Schichten dieses Kalk
denen Richtungen und beweiser
wurden. Das Gestein, welches
hier offenbar, ebenso wie bei
dieser Gruppe, Trachyt, der zw
Durchbruch kam, aber wahrscl
bilden dürfte.

Die Quellen entströmen
Kalktuff, der sich noch bis jet
Wasser absetzt. Dieser Tuff

in Betreff des Gasgehalts und der Temperatur grosse Verschiedenheiten.

Ich habe im Jahre 1829 nur das Wasser der Hauptquelle, nämlich der Alexanderquelle, welche vorzugsweise zum Baden benutzt wird, und das Wasser zweier anderen Quellen, nämlich der Elisabethquelle und der Michaelisquelle, das vorzugsweise getrunken wird, näher untersucht.

Der Gasgehalt dieser Quellen betrug in 100 Cub.-Z rheinl. bei 28′ paris. Barometerstand und 10° R.:

	Alexander-Quelle	Elisabeth-Quelle 1. Versuch	Elisabeth-Quelle 2. Versuch	Michaelis-Quelle	Sabanäew-sche Quelle
	Cub.-Z. rheinl.	Cub.-Z. rheinl.	Cub.-Z. rheinl.	Cub.-Z. rheinl.	Cub.-Z. rheinl.
Kohlensäure	60,888	97,091	94,667	80,000	81,694
Schwefelwasserstoff	0,566	0,333	0,350	0,216	0,706
Stickstoff	0,151	0,151	0,151	0,151	0,151
	61,605	97,575	95,167	80,367	82,551

1) *Alexanderquelle.*

In 16 Unzen waren enthalten:

	Im Jahre 1829, nach meinen Versuchen.	Im Jahre 1842, nach Fritzsche.	Im Jahre 1852, nach Zinin.
	Gran	Gran	Gran
Schwefels. Kali	0,6896	0,7751	0,8171
Schwefels. Natron	8,8819	7,7945	7,7470
Unterschwefligs. Natron	0,0269	0,0193	0,0189
Jodnatrium	0,0407	0,0194	Spuren
Chlornatrium	11,0469	11,3318	11,6048
Chlormagnesium	0,4324	—	—
Schwefels. Kalk	0,1874	0,2524	0,3207
Kohlens. Kalk	7,9196	8,1308	8,1889
Kohlens. Magnesia	0,8924	1,5381	1,4397
Phosphors. Thonerde	0,0184	Spuren	Spuren
Eisenoxyd *)	0,0092	Spuren	Spuren
Kohlens. Manganoxydul	0,0082	Spuren	Spuren
Kieselerde	0,5391	0,5177	0,5176
Feste Theile	30,6925	30,3791	30,6547
Freie Kohlensäure	8,7917	10,2493	10,0843
Schwefelwasserstoff	0,0641	0,0862	0,0645—0,086
Temperatur	38°	37°	37,2°—37,6°

*) Das Eisenoxyd ist dem Wasser mechanisch beigemengt.



Jodnatrium	10,8856
Chlornatrium	0,5345
Chlormagnesium	0,1874
Schwefels. Kalk	7,1823
Kohlens. Kalk	0,8632
Kohlens. Magnesia	0,0184
Phosphors. Thonerde	0,0092
Eisenoxyd	0,0080
Kohlens. Manganoxydul	0,4608
Kieselerde	
Feste Bestandtheile	30,1570
Freie Kohlensäure	13,8442
Schwefelwasserstoff	0,0386
Temperatur	25° R.

3) *Michae*

In 16 Unzen waren enth

	Im Jahre 1 nach mei Versuch
	Gran
Schwefels. Kali	0,6896
Schwefels. Natron	8,8919
Unterschwefligs. Natron	0,0269
Jodnatrium	0,0407
Chlornatrium	11,5250
Chlormagnesium	0,3847
Schwefels. Kalk	0,1874
Kohlens. Kalk	7,927
Kohlens. Magnesia	1,030
Phosphors. Thonerde	0,018
Eisenoxyd	0,009
Kohlens. Maganoxydul	0,008
Kieselerde	0,522

und ihrer Temperatur grossen Schwankungen unterworfen ist. Von Zeit zu Zeit versiegt diese Quelle sogar gänzlich, offenbar in Folge von Bildung von Abflüssen an niedriger gelegenen Punkten, wobei wiederholt beobachtet wurde, dass dem Ausbleiben der Quelle Explosionen im Innern der Erde vorhergingen, die mit einem heftigen Donnerschlage oder mit dem Knall einer explodirenden Mine verglichen wurden. Ein solches plötzliches Versiegen der Alexanderquelle wurde, nach der Zusammenstellung von Batalin, in den Jahren: 1807, 1822, 1830, 1839 und 1853 beobachtet. Nach einiger Zeit, wenn sich die niedriger gelegenen Wasserwege wieder durch den abgesetzten Sinter nach und nach verstopfen, zeigt sich die Quelle wieder, anfänglich mit schwacher Wassermenge, die aber fortwährend steigt, bis sie ein Maximum erreicht hat, das wegen des zu starken Drucks wieder erneuerte Spaltenbildung und Oeffnung der niedriger gelegenen Abflüsse veranlasst. So gab die Alexanderquelle im Mai des Jahres 1838: 37 Wedro, à 30 Pfd. russ., Wasser in der Minute. Am 23. Februar 1839 blieb die Quelle aus, in Folge einer heftigen Explosion im Innern der Erde. Im Mai 1839 gab die Quelle wieder 3 Wedro Wasser in der Minute, worauf die Wassermenge der Quelle bis zum Jahr 1853, wo sie wieder explodirte und versiegte, in folgender Progression stieg. Ein Gefäss von 10 Wedro wurde von der Alexanderquelle gefüllt:

Im	Jahre	1840	in	72	Secunden.
„	„	1841	„	60	„
„	„	1842	„	62	„
„	„	1843	„	54	„
„	„	1844	„	42	„
„	„	1845	„	34	„
„	„	1846	„	31	„
„	„	1847	„	35	„
„	„	1848	„	31	„
„	„	1850	„	27	„
„	„	1851	„	34	„
„	„	1852	„	24	„
„	„	1853	„	20	„

Im Jahre 1853 gab also die Quelle wieder 30 Wedro in der Minute, welches der Quantität von 37 Wedro sehr nahe kommt, welche die Quelle im Jahr 1838 kurz vor der Explosion gab. Die Wände der innern Kanäle der Alexanderquelle können also offenbar einem Druck ncht widerstehen, der höher ist als der, welcher erforderlich ist, um 30—37 Wedro Wasser in der Minute zum Abfluss an der Mündung der Quelle zu bringen.

In Folge der so verschiedenen Wassermenge der Alexanderquelle ist auch ihre Temperatur grossen Schwankungen unterworfen. Dieselbe wurde, wie folgt, beobachtet:

Schwenson	1802	= 35,5—37° R.
Haas	1810	= 36—37° R.
Parrot u. Engelhardt	1811	= 38° R.
Neljubin	1823	= 37° R.
Konradi	1823	= 36—39° R.
Sawenko	1827	= 37° R.
Hermann	1829	= 38° R.
Einbrodt	1842	= 37° R.
Abich	1843	= 36,3° R.
Zinin	1852	= 37,2—37,6° R.
Batalin	1856	= 36,5—36,8° R.

II. Quellen von Sheläsnowodsk.

Die Quellen von Sheläsnowodsk liegen am Fusse der Sheläsnogora, eines 2800 russ. Fuss hohen Trachytkegels, in einem Thale, welches von diesem Berge und den 4589 russ. Fuss hohen Beschtau gebildet wird.

Sie sind ausserordentlich zahlreich, indem man im Jahre 1856 bereits 24 Quellen kannte, deren Zahl sich leicht vermehren liesse, da es nach Batalin's Bemerkung, genügt, am Fusse der Sheläsnogora irgendwo zu graben um in geringer Tiefe auf Mineralwasser zu stossen.

Die Temperatur dieser Quellen schwankt zwischen 12° und 35° R. Ich habe im Jahre 1829 nur die Quellen No 2, und No. 8 untersucht, von denen die ersten zum Baden die zweite zum Trinken benutzt wurde.

100 Cub.-Z. rheinl. Wasser gaben bei 28″ paris. Barometerstand und 10° R. folgende Gasmengen:

	No. 2.	No. 8.
Kohlensäure	32,756 Cub.-Z. rheinl.	71,25 Cub.-Z. rheinl.
Stickstoff	0,494 „ „	0,63 „ „
Sauerstoff	0,080 „ „	0,12 „ „
	33,330 Cub.-Z. rheinl.	72,00 Cub.-Z. rheinl.

1) *Quelle von Sheläsnowodsk No. 2.*

Dieselbe enthielt in 16 Unzen:

	Im Jahre 1829, nach meinen Versuchen	Im Jahre 1842, nach Fritzsche.
	Gran	Gran
Schwefels. Kali	0,3786	0,2293
Schwefels. Natron	8,5292	8,0980
Kohlens. Natron	1,5260	2,4744
Chlornatrium	2,5805	2,5928
Kohlens. Kalk	4,1011	4,6360
Kohlens. Magnesia	1,0153	1,1131
Kohlens. Eisenoxydul	0,0338	0,0388
Kieselerde	0,4224	0,4098
Feste Bestandtheile	18,5871	19,5922
Freie Kohlensäure	4,6980	4,5109

Temperatur 32,8° R. (Batalin).

2) *Quelle von Sheläsnowodsk No. 8.*

Dieselbe enthielt in 16 Unzen:

	Im Jahre 1829, nach meinen Versuchen.	Im Jahre 1842, nach Fritzsche.
	Gran	Gran
Schwefels. Kali	0,2166	0,1914
Schwefels. Natron	9,2452	8,7103
Kohlens. Natron	1,3647	0,5263
Chlornatrium	2,9791	2,7951
Kohlens. Kalk	6,2469	6,5140
Kohlens. Magnesia	1,1036	1,3094
Kohlens. Eisenoxydul	0,0829	0,0539
Kieselerde	0,2112	0,5608
Feste Bestandtheile	21,4502	20,6592
Freie Kohlensäure	10,2060	12,7474

Temperatur 12,7° R. (Batalin).

Aus dieser Vergleichung der Zusammensetzung des Wassers der Quellen von Sheläsnowodsk im Jahre 1829 und im Jahr 1842 ergiebt sich, dass die Schwankungen in der Mischung besonders das kohlensaure Natron betreffen.

Die Quelle No. 2 enthielt im Jahr 1829 0,948 Gran kohlens. Natron weniger als im Jahre 1842 und die Quelle No. 8 enthielt im Jahr 1829 0,843 Grau kohlens. Natron mehr als im Jahr 1842. Bei dem so geringen Gehalt dieser Quellen an kohlensaurem Natron, sind diese Schwankungen sehr bedeutend und können dieselben keineswegs als eine Folge fehlerhafter Bestimmungen betrachtet werden, da sie die Grenzen der gewöhnlichen Beobachtungsfehler bei weitem übersteigen.

III. Narsannquelle zu Kislowodsk.

Die berühmte Narsannquelle zu Kislowodsk liegt bereits in den Vorbergen des Kaukasus, in einem Thalkessel, dessen Bergwände aus Schichten von Kalkstein und Sandstein gebildet werden, die zur Formation der Kreide gehören.

Die Höhe des Spiegels der Narsannquelle über dem Meere wurde, wie folgt, angegeben:

Kupffer und Lenz	2600	russ.	Fuss,
Moriz und Batalin	2700	„	„
nach meinen Messungen*)	2724	„	„
Abich	2931	„	„ .

Die Narsannquelle ist ausserordentlich wasserreich. Nach einer von Sabenko im Jahr 1827 ausgeführten Messung gab sie 108 Wedro, à 30 Pfd. russ., in der Minute, also gerade ebensoviel Wasser, als alle Quellen von Pâtigorsk zusammen genommen geben.

Die Temperatur der Quelle wurde, wie folgt, beobachtet:

Reineggs,	im	Jahr	1784,	=	10° R.
Pallas,	„	„	1792,	=	10° R.
Schwenson,	„	„	1802,	=	10° R.
Haas,	„	„	1810,	=	10° R.
Zehe,	„	„	1817,	=	10° R.
Neljubin,	„	„	1823,	=	10° R.
Konradi,	„	„	1823,	=	10° R.
Hermann,	„	„	1829,	=	11° R.

*) Die Spitze des Beschtau's = 4589′ als Basis.

Einbrodt,	im Jahr	1842,	=	11° R.
Abich,	„ „	1849,	=	11,2° R.
Batalin,	„ „	1856,	=	11° R.

Hierbei ist es sehr auffallend, dass bis zum Jahr 1829 alle Beobachter die Temperatur der Quelle bis zu 10° R. fanden, während vom Jahr 1829 an alle Beobachter darin übereinstimmen, dass diese Temperatur 11° R. betrage. Sollte sich die Temperatur der Quelle, die doch sonst so constant ist, dass weder die Hitze des Sommers noch die Kälte des Winters einen Einfluss auf dieselbe ausüben, im Jahr 1829 plötzlich um 1° verändert haben?

Die Narsannquelle ist ausserordentlich gasreich; sie wird fortwährend von Kohlensäure durchströmt, wodurch ihr Wasser das Ansehen einer kochenden Flüssigkeit erhält. In früherer Zeit hat die Narsannquelle einen weissen Kalksinter abgesetzt. Derselbe findet sich gegenwärtig etwas oberhalb der jetzigen Mündung der Quelle und enthält zahlreiche Abdrücke von Blättern, die einer Ulme anzugehören scheinen.

Gegenwärtig setzt die Quelle keinen Kalksinter mehr ab, sondern nur eine geringe Menge von Eisenocker. Der Herr Minister der Reichsdomänen, M. N. Murawjew, liess im Jahr 1856 etwas dieses Eisenockers sammeln und hatte die Güte, mir denselben, zusammen mit einer Anzahl von sorgfältig gefüllten Flaschen von Wasser der Narsannquelle zur Untersuchung übergeben zu lassen.

Dieser Eisenocker bestand aus:

Sand	9,05	Gran,
Kieselerde	6,75	„
Eisenoxyd	58,95	„
Phosphors. Thonerde	0,25	„
Phosphors. Kalk	0,50	„
Kohlens. Kalk	5,35	„
Kohlens. Magnesia	1,90	„
Wasser	17,25	„
Arseniksäure / Kupferoxyd	Spuren	
	100,00	Gran.

Das Wasser der Narsannquelle wurde schon oft untersucht, namentlich:

Im Jahr 1792 von Pallas und Lowitz,
„ „ 1802 „ Schwenson,
„ „ 1823 „ Neljubin,
„ „ 1829 „ mir,
„ „ 1842 „ Fritzsche,
„ „ 1856 „ mir zum Zweitenmal.

Leider ist Grund vorhanden, die im Jahr 1792 und 1802 ausgeführten Analysen für nicht ganz richtig zu halten.

In Betreff der Analyse von Fritzsche bezieht sich Batalin auf das Buch von Drosdoff über die kaukasischen Mineralquellen, in dem aber diese Analyse ganz entstellt wiedergegeben worden ist. Um in dieser Beziehung Aufklärung zu erhalten, habe ich mich direct an meinen verehrten Freund Fritzsche gewandt. Derselbe hatte die Güte, mir seine, nachstehend mitgetheilte Original-Analyse zu schicken, wobei er bemerkte, dass er selbst gar nichts über seine Untersuchungen der kaukasichen Mineralquellen publicirt habe, und dass Alles, was darüber ins Publicum gedrungen sei, von einer Copie herrühre, welche dem Fürsten Woronzoff, ehemaligem Statthalter von Kaukasien, von Fritzsche's Berichte über diese Untersuchungen mitgetheilt worden sei.

Was meine Analysen der Narsannquelle anbelangt, so habe ich im Jahr 1829 ihren Gasgehalt an Ort und Stelle bestimmt.

Bei der im Jahr 1856 ausgeführten Analyse musste die Bestimmung der freien Kohlensäure unterlassen werden, da die Untersuchung mit Wasser ausgeführt wurde, das in Flaschen nach Moskau geschickt worden war.

Das Wasser der Narsannquelle hatte bei 10° R. ein spec. Gewicht von 1,0030.

100 Cub.-Z. rheinl. gaben bei 28″ paris. Barom. und 10° R.:

Kohlensäure	151,213 Cub.-Z. rheinl.
Stickstoff	0,252 „ „
Sauerstoff	0,050 „ „
	151,315 Cub.-Z. rheinl.

Ausserdem gaben 16 Unzen Wasser der Narsannquelle:

	Im Jahr 1823. Neljubin.	Im Jahr 1829. Hermann.	Im Jahr 1842. Fritzsche.	Im Jahr 1856. Hermann.
	Gran	Gran	Gran	Gran
hwefels. Kali	—	0,0921	0,2895	0,2089
hwefels. Natron	4,867	4,4144	2,3048	5,6870
lornatrium	1,933	—	2,3976	—
lormagnesium	1,240	1,9812	—	2,1596
hwefels. Magnesia	0,933	0,7126	2,8368	0,5875
hwefels. Kalk	0,333	—	—	0,1482
hlens. Kalk	7,916	8,4172	9,3497	8,6284
hlens. Magnesia	0,140	0,3110	0,9643	0,1252
hlens. Manganoxydul	0,080	0,0491	Spuren	—
hlens. Eisenoxydul	0,133 *)	0,0268	0,0323	0,0378
osphors. Thonerde	—	0,0046	Spuren	Spuren
eselerde	0,133	0,1167	0,1941	0,0921
ste Bestandtheile	17,971	16,2257	18,3191	17,6747
eie Kohlensäure	17,280	21,8369	20,2354	Unbestimmt.

Von diesen Untersuchungen lassen sich nur meine vei Analysen direct vergleichen, da die anderen nach abeichenden Principien berechnet wurden. Hiernach hatte ı Jahr 1856 die Quantität von schwefels. Kali und schwels. Natron merklich zugenommen. Ausserdem war zur ischung des Wassers etwas schwefels. Kalk getreten agegen war das kohlens. Manganoxydul gänzlich aus der uelle verschwunden. Dieses Verschwinden erfolgte in ner ganz regelmässigen Abnahme. Die Quelle enthielt imlich:

im Jahr 1823 — 0,080 kohlens. Manganoxydul,
„ „ 1829 — 0,049 „ „
„ „ 1842 Spuren,
„ „ 1856 keine Spur.

Will man meine im Jahr 1829 und 1856 angestellten nalysen noch ausserdem mit den Analysen von Neljubin nd Fritzsche vergleichen, so muss man die Basen ıd Säuren isolirt berechnen. Man erhält dann folgende esultate:

*) Die Quantität des kohlensauren Eisenoxyduls in Neljubin's nalyse ist offenbar, in Folge fehlerhafter Bestimmung, zu hoch angegeben; dasselbe enthielt wahrscheinlich viel Magnesia.

[redacted]

	Neljubin. 1823.	Hermann. 1829.	Fritzsche. 1842.	Hermann. 1856.
	Gran	Gran	Gran	Gran
Kali	—	0,0495	0,1249	0,1129
Natron	3,1268	1,9343	2,2867	2,4957
Kalk	4,5945	4,7382	5,2638	4,9021
Magnesia	1,0438	1,3444	1,4238	1,1661
Kieselerde	0,1333	0,1167	0,1941	0,0921
Schwefelsäure	3,5448	2,9827	3,2834	3,7640
Chlor	2,0799	1,4591	1,4475	1,6026
Kohlens. Eisenoxydul	0,1333 (?)	0,0268	0,0323	0,0378
Kohlens. Manganoxydul	0,0830	0,0491	Spuren	—
Gebundene Kohlensäure	3,664	2,8398	4,5842	3,8524
Freie Kohlensäure	17,2800	31,8369	20,2354	Unbestimmt.

XVII.

Ueber die Nothwendigkeit des Lithions und des Fluorkaliums zur Fruchtbildung der Gerste.

Vom

Fürsten zu Salm-Horstmar.

Folgende, mit Sommergerste angestellte neue Vegetations-Versuche werden nachweisen, dass Lithion und Fluorkalium zur Fruchtbildung dieser Pflanze nothwendig sind in der Bodenmischung.

Um Wiederholungen zu vermeiden, muss ich vorausschicken, dass die nachstehenden Versuche alle in reinstem Bergkrystalle, dessen gröbliches Pulver zuvor mit Salzsäure ausgekocht, sorgfältigst gewaschen und dann im Platintiegel geglüht, angestellt wurden. Die Zusätze zu diesem Quarzboden werde ich in jedem Versuch angeben.

Versuch 1.

0,02 Grm. schwefelsaurer Kalk,
0,03 „ geglühter *drittel* phosphorsaurer Kalk,
0,001 „ drittel phosphorsaure Talkerde,

0,04 Grm. überbasisch phosphorsaures Eisenoxyd, welches *nach* der Wägung *geglüht* wurde,
0,05 „ kohlensaurer Kalk,
0,02 „ „ Talkerde (krystallisirt), dargestellt aus concentrirten Lösungen von schwefelsaurer Talkerde durch anderthalb kohlensaures Ammoniak und Ammoniak, Waschen mit dem Fällungsmittel, Auslaugen des Niederschlages mit *kaltem* Wasser, bis dasselbe durch Kochen sich nicht mehr trübt. Die Krystalle waren nun *frei* von Schwefelsäure und Ammoniak.
0,001 „ kohlensaures Manganoxydul,
0,001 „ künstlicher *reiner* Chlorfluor-Apatit nach dem Verfahren von Forchhammer dargestellt in Platin,
0,0001 „ Fluorcalcium,
0,0001 „ schwefelsaurer Baryt.

Diese Zusätze wurden innigst zusammengerieben in Achat, dann mit der Quarzmasse durchgemengt, darauf mit folgender Auflösung durchfeuchtet. — In 15 Grm. destillirtem Wasser wurden nämlich aufgelöst:

0,02 Grm. salpetersaures Kali,
0,003 „ „ Natron,
$\frac{1}{100}$ Milligrm. „ *Lithion*,
$\frac{1}{2}$ „ Chlornatrium,
$\frac{2}{10}$ „ Chlorkalium,
1 *Tropfen* von 20 Grm. Wasser, worin 1 Milligrm. schwefelsaures Kupferoxyd gelöst war,
1 „ von 20 Grm. Wasser, worin 1 Milligrm. kohlensaures Blei gelöst,
1 „ von 43 Grm. Wasser, worin 1 Milligrm. schwefelsaures Blei gelöst war,
1 „ von 20 Grm. Wasser, worin 1 Milligrm. kohlensaurer Baryt gelöst war.

Die obige Bodenmischung wurde *erst* mit der Hälfte dieser Flüssigkeit durchfeuchtet und durchmengt, dann in ein cylindrisches Töpfchen von filtrirtem weissen Wachs ohne Bodenöffnung gefüllt und nun etwas zusammengedrückt, dann die übrige Flüssigkeit darüber gegossen,

hierauf die gewaschenen 3 Gerstenkörner so eingelegt, dass die Spitzen etwas sichtbar blieben, darauf noch 3 Grm. destillirtes Wasser darüber getröpfelt. — Nachdem die Körner den Blattkeim zeigten, wurden 2 Körner entfernt.

Die Pflanze wuchs nun gut und als das *dritte Blatt* sich zu zeigen anfing, wurde erst zugesetzt

$\frac{1}{100}$ Milligrm. *Fluorkalium* in 3 Grm. Wasser, (nämlich 1 Milligrm. wurde in 100 Tropfen Wasser gelöst und 1 *Tropfen* davon mit 3 Grm. Wasser verdünnt zugesetzt.)

Als sich das vierte Blatt zeigte, wurde die Pflanze begossen *mit drei Grammen* von 25 Grm. Wasser, in welchem aufgelöst waren

$\frac{1}{100}$ Milligrm. Fluorkalium,
$\frac{1}{100}$ „ salpetersaures Lithion,
$\frac{3}{10}$ „ Chlornatrium,
$\frac{2}{10}$ „ Chlorkalium.

Das vierte Blatt blieb *fadenförmig* und entfaltete sich *nicht*, obgleich die drei ersten Blätter dunkelgrün und gut entwickelt waren. Es erfolgte nun ein interessanter *Stillstand* im Wuchs dieser Pflanze, der 14 Tage dauerte und als endlich das fünfte Blatt sich *durch das vierte fadenförmige Blatt hindurch* Bahn brach, waren die beiden ersten Blätter im Absterben. — Von nun an schritt die Vegetation in der Halmbildung *normal* fort und eine kurze Aehre erschien und brachte *zwei vollständige* und *reife Körner*.

Da ich vor diesem Versuch schon mehrere Versuche mit dieser Gerste, *in gleicher Bodenmischung* wie in dem vorstehenden Versuch, *aber mit Ausschluss* von Lithion und Fluorkalium angestellt hatte, *ohne* damit eine Fruchtbildung zu erhalten; in dem hier vorliegenden Versuch dagegen Fruchtbildung erfolgt ist, so stellte ich folgende Versuche an, um auszumitteln, *ob beide* Zusätze oder nur einer von beiden der Grund der Fruchtbildung war.

Versuch 2.

In diesem Versuch *mit* $\frac{1}{100}$ Milligrm. *salpetersaurem Lithion* wurde Fluorkalium ganz weggelassen. Die Bodenmischung im Uebrigen wie bei Versuch 1.

Das Resultat war interessant, denn das Gerstenkorn trieb die beiden ersten Blätter ganz normal und kräftig, das *dritte* Blatt aber *fadenförmig* und *ohne* sich zu entfalten. Nachdem die beiden ersten Blätter an der Spitze abgestorben waren, erschien ein *neuer* kleinrer Trieb, der nur 3 Linien lang wurde, — *auswendig* dicht an der Basis des zweiten Blattes und nachdem dieser Trieb nach einigen Tagen schon abgestorben, folgte ihm ein zweiter noch kleinerer dicht daneben und diesem auch bald absterbenden endlich ein dritter höchst kleiner und hiermit *endigte* das Leben der Pflanze *ohne* Halm, *ohne* Frucht. — Die Wurzeln waren *nicht* krank, auch war beim Begiessen kein Fehler vorgegangen.

Es fehlte dem *Lithion* also entweder ein *nothwendiger* Gehülfe oder es ist ganz überflüssig.

Versuch 3.

Um die Frage zu entscheiden, ob das Lithion vielleicht ganz überflüssig war im ersten Versuch, das Fluorkalium vielmehr die Fruchtbildung bewirkt hatte, so wurde eine gleiche Bodenmischung genommen, aber *ohne* Lithion, und das $\frac{1}{100}$ Milligrm. *Fluorkalium* gleich *vor* Einlegung des Gerstenkorns dem Boden einverleibt.

Die Pflanze entwickelte sich normal und kräftig, brachte eine *längere* Aehre als die des ersten Versuchs, trug aber *keine* Frucht.

Als die Aehre sich entwickelt hatte, erschien beim ersten und zweiten Halmknoten ein *Nebentrieb*, darauf starb die Pflanze ab bis an den Nebentrieb des zweitens Knotens, darauf wuchs dieser Nebentrieb noch einige Zeit und nachdem er eine verkümmerte Aehre *ohne* Frucht gebracht, starb die ganze Pflanze.

Es scheint also, dass *sowohl Lithion als Fluorkalium* zur Fruchtbildung der Gerste specifisch nothwendig sind.

Versuch 4.

Um zu sehen, ob im Schema *des ersten Versuchs* der *Baryt*, das *Blei* und *Kupfer* nothwendig waren, wurden jetzt diese drei Stoffe weggelassen, im Uebrigen aber die Mi-

schung des ersten Versuchs beibehalten, das $\frac{1}{100}$ Milligrm. *Fluorkalium* aber, *vor Einlegung* des Gerstenkornes, in den Boden eingemengt nebst dem $\frac{1}{100}$ salpetersauren Lithion.

Diese Pflanze entwickelte sich kräftig, sie trug eine *kürzere Aehre* als die im dritten Versuch, brachte aber *keine* vollständige Frucht.

Es fand hier *keine* Bildung von Nebentrieben statt, und verglichen mit deren Erscheinen *beim dritten* Versuch scheint dieses Beachtung zu verdienen.

Es scheint also keinem Zweifel zu unterliegen, dass Lithion und Fluorkalium zwar specifisch zur Fruchtbildung der Gerste gehören, dass beide aber noch wenigstens Eines von den dreien im vierten Versuch weggelassenen Gliedern des Schema's gebrauchen, um die Fructification vollständig durchzuführen. Die dazu weiter nöthigen Versuche behalte ich mir noch vor.

Versuch 5.

Diesen Versuch theile ich hier nur mit, weil es die Landwirthe interessiren kann, etwas über die Wirkung des *Glimmers* auf die Fruchtbildung der Gerste zu erfahren und weil die Chemiker bisher kein Mittel kannten, um *Fluorkalium als solches* im Glimmer zu finden, oder das Fluor in diesem Sinne bei der Analyse zu vertheilen.

Es wurde in diesem Versuch *weggelassen* aus dem Schema des ersten Versuchs:

Lithion,
Fluorkalium,
Fluorcalcium,
Apatit,
Baryt,
Blei,
Kupfer und drittel phosphorsaure Talkerde,

aber zugesetzt 1 *Centigrm. Glimmer*, der nur oberflächlich in der Reibschale von Achat mit der Keule von Achat gerieben wurde, da man auf diese Weise Glimmer nicht zu Pulver zerreiben, sondern nur oberflächlich verletzen kann. — Demungeachtet fand die Wurzel Mittel sich aus diesem zweiaxigen Glimmer von grünlicher Farbe, — *nöthige* Stoffe

zu verschaffen, obgleich dieser Glimmer sich *sehr schwer* durch starke Fluorwasserstoffsäure zersetzen liess.

Die Vegetation der in dieser Mischung gewachsenen Gerste zeigte *im dritten Blatt* etwas abnorme Zeichen und das *vierte* Blatt erschien anfangs *fadenförmig*, worauf aber die Halmbildung normal erfolgte und *Frucht trug*, zwar *nur ein Korn*, aber ein sehr starkes Korn.

Der Standort und die Gefässe aus weissem Wachs waren bei vorstehenden Versuchen, wie bei allen früher von mir in diesem Journal mitgetheilten Vegetationsversuchen.

Die grosse Verbreitung *des Lithions und Fluorkaliums* scheint aus obigen Versuchen zu folgen, denn beide müssen hiernach nothwendig in allen Welttheilen in dem Boden enthalten sein, wo Gerste gebaut wird. — Diese Pflanze hat also hier eine indirecte Bodenanalyse geliefert, deren Umfang frappirt.

Als Beweise gegen die Zufälligkeit der Resultate vorstehender Versuche dürften die vielen Versuche mit dieser Pflanze dienen, welche ich in den früheren Jahrgängen dieses Journals mitgetheilt habe.

Den 4. September 1861.

XVIII.

Ueber die Methoden, welche vorgeschlagen sind, um die Verfälschung der Kuhmilch mit Wasser und die Abrahmung zu erkennen.

Von

C. H. v. Baumhauer.

Da die Hauptverfälschungen, denen die Milch unterliegt, in dem Entziehen des Rahmes und dem Zufügen von Wasser bestehen, so hat man gemeint, dass die Bestimmung des Rahmes mittelst des Cremometers oder Lac-

toskops in Verbindung mit der Bestimmung des specifischen Gewichts durch ein Aräometer genügend sei, um sich zu versichern, ob und in welchem Maasse, die Milch eine Verfälschung durch Entrahmung und Verdünnung mit Wasser erlitten habe.

Dass die Bestimmung des specifischen Gewichts der Milch allein wenig lehren kann, ungeachtet sie in einigen Ländern von Polizei wegen ausschliesslich gebraucht wird, ist klar, da die Milch eine Auflösung von Stoffen ist, die zum Theil schwerer als Wasser sind, in welcher Auflösung die Rahmkügelchen von geringerem specifischen Gewicht als Wasser suspendirt sind, woraus folgt, dass eine entrahmte und mit Wasser verdünnte Milch dasselbe specifische Gewicht haben kann, wie eine an Rahm reiche und nicht mit Wasser verfälschte Milch.

Ich habe folgende Fragen zu beantworten gesucht:

1) Ist das Aräometer geeignet, um mit befriedigender Genauigkeit das specifische Gewicht der Milch zu bestimmen?

2) Giebt das specifische Gewicht von entrahmter Milch die Menge der in der Milch gelösten Stoffe richtig an?

3) Geben das Cremometer und das Lactoskop mit Sicherheit die Menge der in der Milch suspendirten Fettkügelchen an?

I. Bei Besprechung der ersten Frage haben wir natürlich Aräometer von unveränderlichem Gewicht im Auge.

Wir haben bereits oben gesehen, dass dieselben ohne gleichzeitige Bestimmung des Rahmgehaltes über die Beschaffenheit von Rahm enthaltender Milch nicht viel lehren können. Es entsteht aber die Frage, ob nicht andere Gründe bestehen, welche die Anwendung der Aräometer bei Milch minder empfehlenswerth machen.

Zuerst ist der Ausdehnungscoëfficient der Milch unbekannt; auf die Tafeln, die Einige darüber zufolge Versuchen angefertigt haben, kann man wenig Werth legen, da, wie wir später sehen werden, das Verhältniss zwischen den aufgelösten Stoffen sehr verschieden ist. Man ist daher genöthigt, beim Gebrauch der Aräometer die Milch stets bei derselben Temperatur zu untersuchen.

Es ist noch ein anderer Grund, wodurch die Angaben des Aräometers bei Milch, namentlich wenn man nicht mit der grössten Sorgfalt zu Werke geht, sehr unrichtig ausfallen können. Wenn man das Aräometer in eine Flüssigkeit senkt und los lässt, so taucht es in die Flüssigkeit zu einer grösseren Tiefe ein, als die, worauf es nach einigen Schwankungen stehen bleibt, und wobei die Ablesung geschieht. Die Tiefe ist um so grösser, je weiter der Abstand, in dem man es losgelassen hat, vom Gleichgewichtspunkte entfernt liegt. Da nun die Milch eine zähe Flüssigkeit ist, so ist natürlich, dass eine ziemlich ansehnliche Menge von Milch an dem Aräometerstiel kleben bleibt, welche das Gewicht des Aräometers sehr veränderlich macht. Die von mir dieserhalb genommenen Proben haben bewiesen, dass dadurch sehr ansehnliche Fehler begangen werden können, so gross selbst, dass sie damit gleichkommen, ob man 5 p.C. Wasser der Milch zufügt oder nicht. Es ist ausserdem einleuchtend, dass diese Fehler um so grösser sind, je kleiner das Volumen des Aräometers ist im Vergleich zum Durchmesser seines Stieles; so dass sie bei dem kleinen Galactometer von A. Chevallier, das von A. Chevallier und O. Reveil*) so hoch gepriesen wird, viel bedeutender sein müssen, als bei den mehr allgemein gebräuchlichen grösseren Milchwägern.

Von allen Milchsorten, welche ich untersucht habe, ist das specifische Gewicht stets bei 15° C. bestimmt worden, sowohl von der Milch mit Rahmgehalt, als nachdem sie davon befreit war**), mittelst eines von dem Herrn Geissler verfertigten Milchwägers, von dem bei einem cubischen Inhalt von ungefähr 50 C.C. der Stiel einen Durchmesser von höchstens drei Millimeter hatte, während die Grade in $\frac{1}{10}$ getheilt waren. Es ist bekannt, dass der Milchwäger so eingetheilt ist, dass der Grad 15 reine Milch andeutet, während jeder Grad unter 15 anzeigen

*) *Notice sur le lait. Paris 1856.*

**) Um entrahmte Milch zu erhalten, giesse man die Milch in einen Scheidetrichter, lasse sie darin 24 Stunden ruhig stehen und lasse die unterstehende Milch hernach in einem dünnen Strahl ablaufen.

soll, dass auf das Fass Milch von 30 Kannen 2 Kannen Wasser zugesetzt sind; so dass Milch von 10 Graden aus 20 Kannen reiner Milch und 10 Kannen Wasser bestehen oder 33,3 p.C. Wasser enthalten sollte. Der Grad 15 meines Aräometers kam überein mit dem spec. Gew. von 1,0314. Ausserdem habe ich gleichzeitig das spec. Gew. bei 15° durch das Galactometer von Chevallier bestimmt, wie es von dem Mechanikus Salleron zu Paris angefertigt wird. Um den Werth der Ablesungen auf diesen Instrumenten kennen zu lernen, habe ich das spec. Gew. von reiner und von entrahmter Milch mit grosser Genauigkeit vermittelst einer Glasbirne oder vielmehr eines doppelten Kegels bestimmt, wiederum bei der Temperatur von 15° C. Der Grund, wesshalb ich der Birnenform die eines doppelten Kegels vorgezogen habe, welcher oben mit einem Glashaken versehen ist, liegt wieder in der Zähigkeit der Milch. Die Birne nämlich sinkt sehr bereitwillig in der Milch nach unten, steigt darin aber sehr schwierig auf, namentlich wenn die Wage beinahe im Gleichgewicht ist; die obere nahezu kugelförmige Fläche der Birne kann nur äusserst schwierig die über ihr stehende Milchsäule zur Seite drängen. Der hohle mit Quecksilber belastete Doppelkegel, welchen ich gebraucht habe, wog in der Luft 55,676 Grm., in Wasser von 15° C. 2,608 Grm. und in guten Milchsorten ungefähr ¼ Grm., und wurde durch ein Haar an der Wage befestigt. Es ist klar, dass man nur durch eine sehr grosse Birne, die in der Flüssigkeit, welche man untersuchen will, sehr wenig wiegt, eine grosse Genauigkeit erzielen kann. Die Genauigkeit, welche ich durch den von mir gebrauchten Kegel erreicht habe, ist $\frac{1}{100000}$, da jedes Hunderttausendtel gleichkommt 0,53 Milligrm. bei der Wägung. Obgleich die Bestimmungen mit sehr viel Sorgfalt ausgeführt wurden, so dass, wenn das Aräometer ein wenig zu tief in die Flüssigkeit gesunken und dadurch ein Theil des Stiels befeuchtet war, derselbe wieder herausgenommen wurde und nach dem Abtrocknen des Stieles das Aräometer so tief eingetaucht wurde, als ungefähr der Stand des Gleichgewichts sein musste, so fand ich doch ziemlich ansehn-

liche Verschiedenheiten zwischen den Graden des Milchwägers und noch grössere zwischen denen des Galactometers und dem durch die Birne gefundenen spec. Gew. Bei der rahmhaltigen Milch ist noch ein Grund vorhanden, wodurch sowohl die Bestimmung mit dem Aräometer als mit der Birne ungenau ausfallen müssen. Milch ist eine specifisch schwerere Flüssigkeit als Wasser, worin specifisch leichtere Kügelchen schweben, die sich langsam nach oben zu bewegen trachten. Wir haben hier wiewohl in geringerem Grade denselben Fall, wie wenn in einer Flüssigkeit viele Luftbläschen schweben, die sich an die Oberfläche des eingetauchten Gegenstandes anlegen und dadurch die Bestimmung des eigenthümlichen Gewichts verkehrt ausfallen lassen. Wir werden hernach sehen, dass dieser Fehler bei Milch, die viel geschüttelt worden ist, viel grösser werden muss.

II. Dass das spec. Gew., selbst mit der grössten Genauigkeit durch den Doppelkegel bestimmt, in keinem Verhältnisse stehen kann zu den nicht flüchtigen Bestandtheilen der Milch in ihrem rahmhaltigen Zustande ist selbstredend, es hat sich aber aus meinen Versuchen ergeben, dass es auch in keinem bestimmten Verhältnisse zu den in der entrahmten Milch *aufgelösten* Bestandtheilen steht; der Grund davon ist der, dass das Verhältniss zwischen dem Milchzucker-, Käsestoff-, Extractivstoff- und Salzgehalt in den verschiedenen Milchsorten nicht dasselbe ist. Und da jeder dieser Stoffe in verschiedenem Maasse das spec. Gew. erhöht, so muss auch die Auflösung eines verschiedenen Gemenges dieser Stoffe ein verschiedenes spec. Gew. haben.

III. Geben das Cremometer und Lactoskop mit Sicherheit die Menge der in der Milch suspendirten Stoffe an?

Wenn Milch einige Zeit steht, so setzt sich an ihrer Oberfläche eine Lage Rahm ab, die allmählich zunimmt, anfangs stärker, später immer weniger, so dass die Dicke der Schicht sich nach 24 Stunden nicht merklich mehr vermehrt. Das Cremometer dient nun dazu, um die Dicke dieser Schicht im Vergleich zu der Menge der angewandten Milch zu bestimmen. Die Cremometer, welche

zu meinen Versuchen dienten, waren Reagirröhrchen von über 30 Centim. Länge, ungefähr 1¼ Centim. Mittellinie und etwa 50 C.C. Inhalt, deren oberste 10 C.C. in ¼ C.C. eingetheilt waren, während die Eintheilungen selbst zwei Millimeter betrugen und man daher bequem ¼ Volumproc. ablesen konnte. Sie wurden mit Milch von 15° C. gefüllt und 24 Stunden nachher abgelesen.

Bei der Untersuchung von mehr als zweihundert verschiedenen Milchsorten, wobei die Bestimmung des Rahmgehaltes sowohl durch das Cremometer als die Fettbestimmung durch Ausziehen des festen Rückstandes der Milch durch Aether geschehen ist, hat sich ergeben, dass freilich sehr wenig Verband zwischen den nach diesen zwei Bestimmungen erhaltenen Resultaten besteht. Was ist der Grund hiervon? Ich muss zuvor bemerken, dass die von mir untersuchten Milchsorten aus den verschiedensten Gegenden von Niederland stammten, so dass einige ziemlich grosse Reisen, es sei per Wagen oder per Schiff gemacht hatten, und also geraume Zeit einer zitternden oder schüttelnden Bewegung ausgesetzt waren. Die Milch habe ich stets in gut gefüllten Weinflaschen und Bierkrügen empfangen, die mit einem Kork und darüber mit Blase oder Lack verschlossen waren.

Bevor wir jedoch weiter gehen, ist es nöthig, einen Augenblick bei der Butterbereitung zu verweilen und einen Irrthum zu heben, der allgemein über den Chemismus der bei dieser Operation stattfindet, verbreitet ist.

Bei den meisten Landbauern besteht die Meinung, dass allein aus saurer Milch die Butter abgeschieden werden könne, in der Wissenschaft hingegen weiss man, dass man auch aus süsser Milch Butter bereiten kann. Aber man meint, dass bei dem Buttern durch das Schütteln mit Luft die Milch sauer wird und die gebildete Milchsäure die Umhüllungshäutchen der Milchkügelchen auflöst und der auf diese Weise von seiner Hülle befreite Inhalt zu Butter zusammenfliessen kann.

Die folgenden Versuche geben einen augenscheinlichen Beweis, dass diese Anschauungsweise unrichtig ist.

Die zur Untersuchung verwendete Milch wurde auf einer Weide in der Nähe von Amsterdam halb fünf Uhr Morgens gemolken, mit der Vorsicht, dass der Eimer dicht unter das Euter der Kuh gehalten wurde, um das Schäumen zu verhüten; die Milch wurde in zwei Eimern in das Laboratorium gebracht und so wenig wie möglich einer Erschütterung ausgesetzt. Die Milch reagirte neutral, wenigstens in den ersten Secunden, während denen sie mit dem Reagenspapiere in Berührung war; später wurde die Reaction sauer*). In einige Zwei-Liter-Flaschen wurde in jede eine Kanne Milch gethan. In eine der Flaschen wurden einige Tropfen Milchsäure gegeben, so dass die Milch sogleich sauer reagirte. Bei einer zweiten Flasche wurde nichts zugefügt. Bei einer dritten einige Tropfen einer Lösung von kohlensaurem Kali, so dass die Reaction sehr schwach alkalisch war, nach kurzer Zeit aber auch sauer wurde; nach dem Buttern war die Reaction sogleich neutral. Zu einer vierten Flasche wurde eine viel grössere Menge kohlensaures Kali gethan, so dass die Reaction auch nach dem Abscheiden der Butter noch alkalisch war. Die Temperatur der Milch war 21° C. Diese vier Flaschen wurden von vier Personen, alle gleich stark, eine Minute lang geschüttelt und darauf niedergesetzt. Auf den Wänden aller vier Flaschen zeigten sich Körnchen, ein Beweis, dass die Butter sich abzusetzen begann. Die Körnchen zeigten sich, unter dem Mikroskop besehen, als grosse ovale und maulbeerförmig oder unregelmässig geformte Fetttropfen, die beim Drücken zwischen zwei Glasplatten sich ausbreiten liessen. Die Flaschen wurden von Neuem während einer Minute geschüttelt. Die Körner, welche sich an den Wänden der Flaschen zeigten, hatten in allen vier Flaschen gleichviel zugenommen, was auch ferner noch geschah, als die Flaschen aufs Neue geschüttelt

*) Ich glaube, dass bei der Prüfung der Milch auf ihre Reaction mit Reagenspapier vornehmlich beachtet werden muss, wie sie in den ersten Secunden reagirt, da man weiss, dass Milch, dünn an der Luft ausgebreitet, schnell sauer wird. Ich glaube, dass diesem Umstande die grossen Verschiedenheiten in den Angaben über die Reaction der Milch zuzuschreiben sind.



der erhaltenen Butter ...
kope zeigte sie sich vollkomm
Minute abgeschiedenen Körner
zeigten sich noch in grosse
Milchkügelchen; die grösserer
ansehnlich vermindert. Ich gl
Jedem zu wiederholende Prob
lösen der Umhüllungen durch
zu denken ist und die Behau
chen mit einer Haut umhüllt
im Wiederspruche steht.

Ob indessen die grösser
kleinen Milchkörperchen von
nicht entscheiden, und es ka
Caseïngehalt, welchen Muld
fand, die nach der Vermisch
Filtration und Auswaschung
Filter zurückblieben, den kl
schrieben werden muss, di
können als die grossen Milc
welche ich mir von dem
mache, ist folgende. Durch
die Milchkügelchen mit eini
stossen und bleiben, wenn
richtige ist, an einander ha

chen sind dann zu hart, selbst krystallinisch, so dass kein Zusammenkleben möglich ist. Und was geschieht, wenn die Milch zu warm ist, wie es wohl im Sommer vorkommt oder auch im Winter oftmals durch das Zugiessen von zu viel warmem Wasser. Die Butter ist verbrannt, wie der Bauer sagt; es entstehen kleine Körnchen, die Butter will zu Klumpen werden und wird zu einer undurchscheinenden weissen sehr weichen Masse, die auch durch Blosstellen an die Kälte wohl härter aber nicht gelb und durchscheinend wird. Was ist hier geschehen? Durch die Wärme ist das Fett geschmolzen; die Fetttröpfchen vereinigen sich wohl zu grösseren, aber grosse Klumpen können nicht gebildet werden, weil nun durch das Buttern eine Emulsion entsteht. Die Butterbereitung misslingt den Bauern häufig, und sie schreiben das Ungemach allerlei fremden Ursachen zu; der Gebrauch des Thermometers würde sie davon befreien. Die Temperatur, bei der eine gute Butter erhalten wird, ist zwischen engen Grenzen eingeschlossen; sie liegt, wie sich mir aus wiederholten auch mit Buttermaschinen angestellten Versuchen ergeben hat, zwischen 20 und 22° C.

In zwei andere Flaschen habe ich Milch gethan und in die eine so viel schwefelsaures Natron, in die andere so viel Kochsalz gebracht, dass nach kurzem Schütteln noch ein wenig Salz ungelöst blieb und darauf die stark abgekühlte Milch wieder auf 21° C. erwärmt. Beim Schütteln dieser Milch unter Beobachtung der bestimmten Zeit ergab es sich, dass auch dieser Zusatz keinen merkbaren Einfluss auf die Butterabscheidung hat.

Eine letzte Probe wird es noch recht deutlich zeigen, dass die Ablesungen auf dem Cremometer, sobald die Milch geschüttelt ist, durchaus nichts lehren können, und also namentlich in grossen Städten, wo die Milch oft Stunden weit auf stark stossenden Karren herbeigebracht wird, nicht anwendbar ist.

Von derselben Milch wurde ein Cremometer gefüllt, ein zweites mit während einer Minute geschüttelter Milch, und so noch mehrere, jedes mit einer Minute länger geschüttelter Milch. In den Cremometern, die mit mehreren



schwimmend in dem ...
anderen 10 bis 12 Volump
Cremometern entstand noch
Stillstehen, die in dem am
am geringsten war. Die Abl
auseinanderlaufend; währen
81 zeigte, waren die andere
10 gelegen.

Obgleich ich nicht eben
auch für das Lactoskop durc
für geschüttelte Milch diess
stet, so glaube ich doch, da
toskop kennt, deutlich sein
die die Angaben des Cremo
bei dem Lactoskop von Ein

Aus dem Mitgetheilten
lich hervor, dass es unmög
des spec. Gew. der Milch
Rahmgehaltes mittelst des
mit einiger Sicherheit übe
sei es durch Entrahmung
Solche Bestimmungen kön
Wasserzufügung von 10, 2
liche Entrahmung zu con
Fällen. wenn, wie z. B. in

und jede einzelne viel Arbeit und Zeit erfordert. Aus diesem Grunde sind einige Chemiker von dem Gedanken ausgegangen, dass es genug sei, einen der Bestandtheile von der Milch schnell und genügend sicher zu bestimmen und daraus das Maass der Milchverfälschung abzuleiten. So verfertigte Marchand ein Lactobutyrometer, worin ein bestimmtes Volumen Milch mit dem gleichen Volumen Aether nach Zufügung einer Spur Sodalauge geschüttelt wird, darauf ein gleiches Volumen Alkohol zugefügt und aufs Neue geschüttelt und ein wenig erwärmt wird. Die in dem Gemenge ganz unlösliche Butter sollte sich oben abscheiden und auf der eingetheilten Röhre abgelesen werden können.

Reveil und Chevallier gehen von der Idee aus, dass der Milchzuckergehalt in der Milch ziemlich constant ist; sie erhitzen daher die Milch zum Kochen, fügen nach dem Vorgange von C. Struckmann (Chem. Centralbl. 1855. p. 695) ein paar Tropfen Essigsäure dazu, filtriren und erhalten nach ihrer Versicherung eine wasserhelle Auflösung, in der sie den Milchzucker bestimmen nach der Methode von Barreswil. Ich muss jedoch bemerken, dass, so wiederholt ich auch diese Probe anstellte, es mir niemals geglückt ist, wie ich die Probe auch anstellte, und die Menge und die Art der Säure (Essigsäure, Schwefelsäure, Salzsäure, Oxalsäure, Weinsteinsäure) veränderte, eine wasserhelle Auflösung zu erhalten. Sie war meist stark trübe; in den besten Proben stets noch opalisirend, so dass sie für die Zuckerbestimmung mit Kupferlösung oder für den Polarisationsapparat nicht geschickt war.

L. Lade*) will den Käsestoffgehalt durch eine titrirte Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul bestimmt haben, und E. Monier**) durch eine titrirte Chamäleonauflösung.

Doch fragen wir einerseits: ist es möglich, und andererseits: ist es zweckmässig, aus der Bestimmung eines

---

*) Schweiz. Zeitschrift für Pharmacie; aufgenommen im Polyt. Centralbl. 1852. 2. Abth.

**) *Compt. rend. t. XLVI, p. 256;* dies. Journ. LXXIII, 478.

[redacted]

Bestandtheiles der Milch auf die Veränderungen zu schliessen, welche mit der Milch vorgenommen sind.

Dass der Buttergehalt in der Milch selbst von derselben Kuh sehr variirt, ist von allen Untersuchern gefunden und dasselbe wiewohl im minderen Maasse gilt von den aufgelösten Stoffen. Das Verhältniss zwischen Milchzucker und Käsestoffgehalt in den verschiedenen Milchsorten läuft stark auseinander, wie aus unseren Versuchen hervorgegangen; also nicht auf die Bestimmung eines Hauptbestandtheiles, sondern einiger Hauptbestandtheile der Milch muss das Urtheil des Milchprüfers gebaut werden.

Ist die Bestimmung nur eines Hauptbestandtheiles zweckmässig? Unterstellen wir, dass die Zuckerbestimmung bei der Begutachtung als Regel angenommen wird. Der Milchverfälscher würde es alsbald in Erfahrung bringen und in dem Zufügen von etwas Milchzucker oder selbst etwas Zuckersyrup das Mittel finden, eine ansehnliche Verfälschung mit Wasser zu verbergen. Ein Fall dieser Art kam mir im Laufe meiner Untersuchung vor. Ich liess durch den Amanuensis bei einigen Milchhändlern Milch holen, um sie zu untersuchen; einer dieser, der ihn möglicherweise vom Ansehen als zum Laboratorium gehörig kannte, gab ihm aus einem der in dem Laden stehenden Fässer Milch und fügte darauf, wahrscheinlich aus Angst, dass die verlangte Milch untersucht werden sollte, noch einen grossen Zug aus einer besonders stehenden Kanne bei. Er hatte, wie sich aus der Untersuchung ergab, zu einer mit Wasser verdünnten und wahrscheinlich grösstentheils entrahmten Milch eine so grosse Menge Rahm gefügt, dass diese Milch die beste Milchsorte an Rahmgehalt noch weit übertraf.

Aus denselben Gründen muss ich auch der Bestimmung der festen Stoffe in Milch, welche von einigen Untersuchern als das sicherste Mittel, um ihre Verfälschung mit Wasser zu entdecken, angesehen wird, ausschliesslich angewandt, widersprechen, obschon ich sie bei gleichzeitiger Bestimmung des Fettgehaltes und in zweifelhaften

Fällen des Milchzucker- oder Käsegehaltes als die einzig sichere Probe auf Abrahmung oder Verfälschung der Milch mit Wasser betrachte.

XIX.
Methode zur Bestimmung der in der Milch vorkommenden festen Stoffe.

Von

E. H. v. Baumhauer.

Die Bestimmung der in der Milch vorkommenden festen Bestandtheile ist bisher mit vielen Schwierigkeiten und grossem Zeitverlust verbunden gewesen, so dass es nicht möglich war, eine grosse Anzahl solcher Bestimmungen in kurzer Zeit mit der nöthigen Genauigkeit auszuführen. Ich glaube, dass die von mir bei der Untersuchung einer grossen Menge von Milchsorten befolgte Methode diesen Uebelständen grösstentheils abhilft. Es ist bekannt, dass sich die Milch beim Abdampfen, selbst auf dem Wasserbade, mit einer sehr zähen Haut bedeckt, welche aus mit Fett durchzogenem Käsestoff besteht und die fernere Verdampfung hindert. Nimmt man die Haut hinweg, so entsteht sogleich eine andere u. s. f. Hat man durch beständiges Umrühren und Zertheilen der Häute endlich die Milch scheinbar vom Wasser befreit, so ist der Rückstand noch entfernt nicht wasserfrei, er muss nun bei einer 100° C. übersteigenden Temperatur getrocknet werden.

Die meisten Untersucher rathen hierfür die Temperatur von 105° C. an. Will man jedoch das Trocknen bei dieser Temperatur so lange fortsetzen, bis zwei in Zwischenräumen von einer Stunde angestellte Wägungen keinen Verlust mehr anzeigen, so findet man, dass der Rückstand sehr bald, namentlich an den Rändern, dunkel-

braun gefärbt wird, und es kaum möglich ist, zwei übereinstimmende Wägungen zu erhalten, indem die gebildete braune Substanz in hohem Grade hygroskopisch ist. Zieht man den Rückstand mit Wasser aus, so erhält man eine braune Auflösung. Das Gewicht der auf diese Weise erhaltenen Masse drückt daher nicht die Summe der in der Milch anwesenden festen Stoffe aus Die durch Haidlen angegebene Methode, der Milch, die abgedampft werden soll, $\frac{1}{6}$ ihres Gewichtes an bei 100° C. getrocknetem Gyps beizufügen, hebt das genannte Uebel nicht vollständig. Ausserdem giebt diese Methode leicht Veranlassung zu grossen Fehlern, sowohl wenn man nicht ganz reinen Gyps anwendet, als wenn man ihn nicht mit grosser Sorgfalt trocknet. Trocknet man den Gyps bei einer zu hohen Temperater, so verändert er sich in Anhydrit und nimmt später bei der Berührung mit der Milch wieder Krystallwasser auf. Aus diesem Grunde hat Wicke den Gebrauch von schwefelsaurem Baryt angerathen. Durch C. Brunner*) ist statt jener beiden Stoffe grobes Holzkohlenpulver anempfohlen, doch muss ich mich bestimmt gegen den Gebrauch desselben erklären, da die Kohle, wie bekannt, nicht als indifferent gegenüber den organischen Materien angesehen werden kann. Der beste und indifferenteste Stoff, um ihn der Milch zur besseren Verdampfung beizufügen, ist sicher reiner mit Salzsäure ausgezogener Sand, wie ihn Otto**) angewandt hat.

Nachdem ich mich durch viele Proben überzeugt hatte, dass die Bestimmung der festen Milchbestandtheile auf eine dieser Weisen, sowohl was die Sicherheit angeht, viel zu wünschen übrig lässt, als auch zu viel Arbeit verursacht, um je bei der Bestimmung vieler Hunderte von Milchsorten gebraucht zu werden, war ich darauf bedacht, eine ganz indifferente poröse Masse zu nehmen, die eine bestimmte nicht zu kleine Menge von Milch aufsaugen könne, ohne etwas davon abtropfen zu lassen; diese poröse Masse erst bei einer niedrigen und später bei einer

---

*) Polyt. Journ. 147, p. 132.

**) Liebig's Ann. April 1857, p. 60.

100° C. etwas übersteigenden Temperatur einem trocknen Luftstrom auszusetzen, und auf diese Weise, wo die Milch so sehr vertheilt sein würde, dass keine Bildung von Häuten stattfinden konnte, welche nach der Trocknung das Durchströmen der Luft durch die poröse Masse verhinderten, aus der Gewichtszunahme der porösen Masse die Summe der festen Bestandtheile zu bestimmen. Vieles wurde vergeblich versucht. Gegossener und festgewordener Gyps nimmt beinahe keine Milch auf, ebensowenig, wenn man darin vor dem Giessen Bimstein vertheilt. Bimstein ist zu lose, um davon Stücke zu machen, die bei der Behandlung und Trocknung kein Pulver loslassen. Verschiedene Sandsteine sind von mir für diesen Zweck untersucht, keiner war porös genug, so dass ich dickwandige Töpfchen von poröser Ziegelmasse brennen liess. Doch waren auch diese nicht porös genug, so dass der Rahm der Milch grösstentheils auf der Oberfläche blieb und bei der Trocknung eine für die Luft undurchdringbare Schicht bildete.

Wie es meistens geht, fand sich auch hier das einfachste zuletzt. Gut mit Salzsäure ausgezogener und später geglühter Sand, in einem getrockneten Papierfilter befindlich, welches nicht durch einen Trichter unterstützt, sondern frei hängend gehalten wurde, so dass die ganze Oberfläche des Papieres der Luft blosgestellt war, gab die indifferenteste und poröseste Masse, die man finden konnte. Die wenigen Schwierigkeiten, die sich dabei ergaben, liessen sich leicht beseitigen, und ich bin überzeugt, dass die Methode, welche ich nun für die Milchanalyse mittheile, eine sehr ausgebreitete Anwendung in der Chemie und namentlich in der physiologischen Chemie finden wird, wo man stets mit Schwierigkeiten allerlei Art zu kämpfen hat, sobald es das Austrocknen von Auflösungen thierischer und pflanzlicher Substanzen gilt; man denke nur an die Blut-, Galle-, Urin-Analysen etc.

Der Sand, welchen man braucht, muss schöner weisser Sand sein; besser wäre es noch, Pulver von farblosem Quarz zu nehmen. Der Sand wird mit Salzsäure digerirt und darauf mit destillirtem Wusser ausgewaschen, bis

[redacted]

dieses nicht mehr auf Salzsäure reagirt. Man nimmt diese Operationen in sehr grossem Maasstabe vor. Der Sand wird, nachdem er getrocknet ist, in einem bedeckten Tiegel geglüht und glühend von einer Höhe durch die Luft auf einen reinen Stein ausgeschüttet, damit die beim Glühen verkohlten organischen Stoffe verbrennen. Dieser Sand wird noch warm in gut schliessende vorher erwärmte Flaschen gefüllt und so aufbewahrt.

Das in Scheiben von 10 bis 12 Centim. Durchmesser geschnittene Filtrirpapier wird gleichfalls mit Salzsäure und hernach mit destillirtem Wasser ausgewaschen, im trocknen Luftstrom zuletzt bei 110° C. getrocknet und in weithalsigen Flaschen mit Kautschukkappen aufgehoben.

In eine runde Kupferplatte, welche auf drei Füssen von 10 Centim. Länge steht, sind in einigem Abstande von einander 10, 20, 30 oder mehr runde Oeffnungen eingeschnitten, die einen Durchmesser von 5 Centim. haben. In die Oeffnungen werden aus einem massiven Glasstab verfertigte Ringe gehängt, die einen mittleren Durchmesser von 4 Centim. haben, während der Durchmesser der Glasstäbe 3 Mm. ist. An diesen Ringen sind drei Glashäkchen festgeblasen, die aufwärts gebogen auf der kupfernen Platte hängen. In jeden Ring wird ein auf gewohnte Weise vierfach zusammengefaltetes Filter gebracht und mit Sand bis auf ½ Centim. Abstand vom Rande gefüllt, welches in wenigen Augenblicken hergerichtet ist. Bei jeder Oeffnung ist in die Kupferplatte eine Nummer eingeschlagen. In der Mitte der Platte befindet sich ein hölzerner Knopf, an dem die mit Sandfiltern besetzte Platte mit einer Hand aufgehoben werden kann, ausserdem ist darin noch ein kleines Loch zur Aufnahme des Thermometers. Mit der Grösse der Kupferplatte (die wir den Träger nennen wollen) übereinkommend, lasse man sich noch verfertigen, ein kupfernes Bad mit doppelter Wand, wozwischen Oel erwärmt wird, und worein der mit Filtern gefüllte Träger passt. Der Deckel des Oelbades ist genau eingepasst und in der Mitte mit einer mit Holz eingefassten Röhre versehen, die nahe darüber in einen rechten Winkel umgebogen ist und mit dem Aspirator verbunden wird, während

die hölzerne Einfassung als Knopf dient. In dem Deckel ist noch eine zweite Oeffnung angebracht, worin das Thermometer befestigt wird, dessen Kugel so weit durch die Oeffnung des Trägers reicht, dass sie in gleicher Höhe mit den Spitzen der Filter steht. Ausserdem geht durch das Oel eine zwei Mal rechtwinklig gebogene Kupferröhre, die in der Mitte des Bodens in den Trockenraum ausmündet und am anderen Ende mit einer Kalk- oder Chlorcalciumröhre verbunden werden kann. Nennen wir diesen Apparat die *Trockenkammer*. Der Apparat muss einen starken Luftstrom erzeugen. Ferner nehme man ebensoviel Kölbchen, als man Milchanalysen hat, welche Kölbchen bis zu einer am Halse eingeritzten Marke genau 100 C.C. Inhalt haben; ebenso Trichter, die oben abgeschliffen sind und mit Spiegelplatten geschlossen werden können; die Kölbchen sowohl wie die Trichter werden mit einer laufenden Nummer versehen. Die Grösse der Trichter ist eine solche, dass die hineingesetzten Sandfilter auf dem Glasring frei darin hängen und nach dem Schliessen der Trichter mit den Glasplatten noch $\frac{1}{2}$ Centim. von den letzteren abstehen, unten am Trichter ist ein Kautschukröhrchen mit Quetschhahn befestigt. Endlich muss man noch eben so viel Exsiccatoren haben, da ein gemeinschaftlicher Exsiccator für so hygroskopische Stoffe, wie der Milchrückstand, minder geignet ist. Als Exsiccator oder Abkühler gebrauche ich ein Becherglas, worin ein Triangel befestigt ist, auf dem der Glasring vermittelst der gläsernen Haken ruht; am Boden des Becherglases befindet sich Chlorcalcium, während es durch eine Kautschukkappe geschlossen wird. Die Art, wie die Milchanalyse geschieht, ist nun diese: Nachdem die Filter mit Sand gefüllt worden sind, werden sie auf den Träger gesetzt und in der Trockenkammer eine gute halbe Stunde lang auf 110° C. erhitzt, dann werden sie nach der Abkühlung im Exsiccator hinter einander gewogen, wobei man sie auf ein Bechergläschen von genügender Grösse setzt, von dem der Boden abgesprengt und der Unterrand glatt geschliffen ist. Das Bechergläschen, der Glasring und das Filtrum mit Sand wogen bei meinen Proben zwischen 68 und 75 Grm. Nach-

dem die Filter gewogen sind, werden von jeder der zur Untersuchung vorhandenen Milchsorten, die vorher auf 15° C. gebracht sind, mit einer 10 C.C.-Pipette in die Sandfilter genau 10 C.C. Milch gebracht und auf der Oberfläche des Sandes vertheilt, so dass der äussere Rand unbefeuchtet bleibt.

Der im Filter befindliche Sand kann mehr als 10 C.C. Milch aufsaugen, so dass fast nie die Spitze des Filters feucht wird; allein bei einer mit gleichen Theilen Wasser verdünnten Milch ist es wohl einmal geschehen, dass ein paar Tropfen durchliefen. In diesem Falle nimmt man ein neues Filter und tränkt es mit nur 5 C.C. Milch, und wenn es beinahe getrocknet ist, thut man noch ein Mal 5 C.C. darauf und setzt die Trocknung fort. Stets bin ich von 10 C.C. Milch ausgegangen und habe die Analysen auf 1000 Volumtheile oder auf die Kanne berechnet, so dass die mitgetheilten Resultate anzeigen, dass auf eine Kanne Milch von 15° C. so viel Gramme Fett, Zucker u. s. w. vorkommen.

Der Träger wird nun in die Trockenkammer gebracht, die ungefähr auf 60 bis 70° C. erwärmt ist, und so lange auf dieser Temperatur erhalten, als der durchgeführte Luftstrom noch Wasser absetzt. Darauf wird mit einer weniger starken Aspiration getrocknete Luft durchgeführt und die Trockenkammer allmählich auf 105° C. gebracht und dabei mindestens eine halbe Stunde erhalten. Die ganze Trocknung ist nach 4 bis 5 Stunden beendet, ohne dass Jemand für etwas Anderes zu sorgen gehabt hätte, als von Zeit zu Zeit den Stand des Thermometers zu beobachten. Die Filtra werden in den Abkühler gestellt, während einer Stunde darin gelassen und dann wieder gewogen. Die Gewichtszunahme ist gleich der Summe der festen Stoffe. Man kann Vorsichts halber den Träger noch ein Mal eine Stunde lang in der auf 105° C. erwärmten Trockenkammer lassen und nach einstündigem Abkühlen wieder wägen, um sich zu überzeugen, dass die Trocknung vollkommen war; verfährt man aber auf die beschriebene Weise, so wird man keine grössere Differenz, als 1 höchstens 2 Milligrm. zwischen beiden Wägungen

finden. Vor Allem nehme man die Filter nicht zu früh aus dem Abkühler, da der Sand seine Wärme schwer verliert. Vom grössten Belang ist auch, dass bei der Verdampfung die Temperatur nicht über 70° C. gesteigert wird, bevor die Filtra trocken sind, indem, wenn man die nassen Filter sogleich bei 100° erwärmt, sehr schnell gelbbraune Ränder entstehen, was nicht bei niedriger Temperatur geschieht. Ist die Masse trocken, so kann sie sehr gut 105° C. vertragen, ohne braun zu werden. Auf diesen Umstand hat bereits Otto die Aufmerksamkeit gelenkt.

Ein Beispiel von vielen mag hier Platz finden.

Eselinnenmich aus einem Stalle hier zu Amsterdam wurde zur Controlirung der Methode folgender Untersuchung unterworfen.

In drei Sandfiltern, welche wogen in Grammen:

1) 74,883,
2) 71,577,
3) 71,338,

wurden in jedem 10 C.C. Milch getrocknet. Bei der ersten Wägung wurden erhalten:

1) 75,981, also 1,098 feste Stoffe.
2) 72,672, „ 1,095 „ „
3) 72,438, „ 1,100 „ „

Nachdem abermals eine Stunde getrocknet und eine Stunde abgekühlt worden war, wurden folgende Zahlen erhalten:

1) 75,980,
2) 72,672,
3) 72,438.

Demnach war diese zweite Trocknung nicht mehr nöthig gewesen.

Um den Fettgehalt zu bestimmen, geht man auf folgende Weise zu Werke. Die Filtra werden in die Trichter gesetzt und diese mit wasserfreiem Aether gefüllt, und geschlossen eine halbe Stunde sich selbst überlassen; durch Oeffnen des Quetschhahnes wird der Aether abgelassen und die Operation noch zwei Mal wiederholt: darauf werden die Filtra noch einige Male mit Aether nachge-

spült und wieder auf dem Träger in die Trockenka gebracht. Für jedes Filter sind nicht mehr als 10 Aether nöthig. Wenn die erste Trocknung der Milc ausgeführt ist, so läuft der Aether wasserhell ab.

Nr. 1 und 2 wurden auf diese Weise behande hierauf wieder auf die gewohnte Art getrocknet un gekühlt; die erste Trocknung geschieht hier natürlic rasch. Bei der Wägung wurde erhalten:

Nr. 1. 75,775, also Verlust 0,206.
Nr. 2. 72,460, „ „ 0,212.

Sie wurden aufs Neue ein jedes mit ungefähr 10 Aether behandelt, wieder getrocknet und abgekühl ergaben bei der Wägung:

Nr. 1. 75,775.
Nr. 2. 72,460.

Bei der ersten Behandlung war mithin alles Fe gelöst worden.

Einige Untersucher rathen an, die ätherische L in gewogenen Schalen zu verdampfen, den Rückstan 100° C. zu trocknen und zu wägen. Ich kann mi dieser Methode nicht vereinigen, sowohl wegen de lustes, welcher durch das Aufsteigen einer äther Lösung gegen die Wände entsteht, als auch, weil i funden habe, dass das Fett, bei 100° C. getrocknet, weise verdampft, was sich sowohl durch den Geru auch durch Ausstossen weisser Dämpfe zu erkennen

Um den Zuckergehalt und den Käsestoff zu b men, bringt man die Filter in die vorher gerei Trichter zurück und behandelt sie mit warmen W auf dieselbe Weise wie mit Aether; dieses Wasser aber aufgefangen in den früher genannten Kölbche 100 C.C.; 90 C.C. Wasser sind mehr als ausreichend den Zuckergehalt vollkommen daraus zu entfernen. Käsestoff ist jedoch in Wasser nicht ganz unlöslic dass bei wiederholtem Ausziehen die Filter noch a wicht verloren. Die letzte Flüssigkeit enthält jedoc nen Zucker mehr, wie die Proben gelehrt haben.

Nr. 1 und 2 wurden auf diese Weise behandelt trocknet und abgekühlt; die Wägung gab:

Nr. 1. 75,035, Verlust 0,740.
Nr. 1. 71,730, „ 0.730.

Nach wiederholter Behandlung mit beinahe 100 C.C. warmen Wassers, Trocknung und Abkühlung gab die Wägung:

Nr. 1. 75,011, Verlust 0,764.
Nr. 2. 71,714, „ 0,746.

Nach noch einmal wiederholter Behandlung auf dieselbe Weise erhielt ich:

Nr. 1. 75,004. Verlust 0,771.
Nr. 2. 71,700, „ 0,760.

Wenn die erste Trocknung gut geschieht, sind die wässrigen Auflösungen ganz klar und farblos.

Die wässrige Auflösung von der ersten Ausziehung wurde nach der Abkühlung auf 15° C. in dem Messkölbchen gerade auf 100 C.C. gebracht und darauf mit der Probeflüssigkeit von Mulder der Zuckergehalt bestimmt.

10 C.C. der Probeflüssigkeit mit 10 C.C. Wasser verdünnt erforderten:

Nr. 1. 5,25, und 5,30 wässrige Auflösung.
Nr. 2. 5,35, und 5,30 „ „

Zu 5 C.C. der Probeflüssigkeit wurde hierauf das Wasser von dem zweiten Auszuge gethan. Beim ersten Kochen entstand keine Reduction, aber bei fortgesetztem Kochen eine jedoch so geringe, dass, nachdem das Wasser vom ersten und zweiten Auszuge dazugefügt war, die Flüssigkeit noch stark blau blieb. Diese Reduction ist dem Caseïn zuzuschreiben, welches bei anhaltendem Kochen das Kupferoxyd ein wenig reducirt.

Die Probeflüssigkeit, die ich für meine Proben gebraucht habe, war im Anfang des Jahres 1857 bereitet. Als ich im Januar 1858 meine Prüfungen begann, war in den Flaschen wohl einiges Kupferoxydul abgeschieden, wesshalb die Flüssigkeit in eine andere Flasche klar abgegossen wurde.

0,202 Grm. trocknen reinen Milchzuckers wurden abgewogen, zu 100 C.C. bei 15° C. gebracht und als Mittel von drei übereinstimmenden Proben ergab sich, dass 10 C.C. Probeflüssigkeit zur vollkommenen Reduction 17,23 C.C.

[redacted]

Zuckerlösung erforderten; 10 C.C. Probeflüssigkeit entsprechen demnach 34,8 Milligrm. Milchzucker. Jeden Monat ist diese Probe wiederholt und nacheinanderfolgend gefunden:

34,3 C.C.
33,9 „
33,5 „
33,0 „
32,6 „

Es ist also nöthig von Zeit zu Zeit den Kupfergehalt der Probeflüssigkeit zu bestimmen, da, wie aus diesen Versuchen hervorgeht, doch, wiewohl äusserst langsam, eine Reduction stattfindet.

Von dieser Eselinnenmilch ist auch eine Cremometerbestimmung gemacht, die 3 Volumprocente angab.

Das Galactometer von A. Chevallier in Paris zeigte in der ursprünglichen Milch auf der gelben Abtheilung 110 an, und in der abgerahmten Milch auf der blauen Abtheilung 107.

Wie von allen Milchsorten habe ich auch von dieser Milch eine Aschenbestimmung gemacht durch Abdampfung auf einem Wasserbade, nachdem ein paar Tropfen Essigsäure zur Verhinderung der Häutebildung, also zur Beschleunigung des Abdampfens, beigefügt waren, und nachheriges Weissbrennen, was sehr bequem geschieht. Die Aschenbestimmung gab 0,0355 Grm.

Die Analyse der Eselinnenmilch, die ich hier nur als ein Beispiel mitgetheilt habe, um den Grad der Genauigkeit der Analyse anzuzeigen, hat also ergeben in 1 Kanne Milch:

Fette	20,9	Grm.
Milchzucker	61,5	„
In Wasser lösliche Salze	22,0	„
In Wasser unlösliche Stoffe	15,3	„
Unorganische Stoffe	3,5	„

			…nung den Kegel.	Milchwäger.		Galactometer.		Cremometer.
			Entrahmt.	Rein.	Entrahmt.	Rein.	Entrahmt.	
1.	11. März	n	,0360	16,3	17,0	120	113	10,0
2.	11. März		,0328	15,2	15,6	110	106	7,7
3.	4. Febr.		,0369	16,7	17,5	124	116	10,0
4.	25. März	z	,0320	14,7	15,2	111	102	8,7
5.	25. März	z	—	14,4	—	106	—	8,5
6.	15 April	b	,0340	15,0	16,0	111	109	9,5
7.	15. April		,0330	14,5	15,6	106	105	10,7
8.	9. Jan.		,0340	—	—	124	—	4,7
9.	7. Jan.		,0329	—	—	—	—	9,2
10								

11
12
13
14
15
16
17
18
19
20

1 [uncertain]
2 [uncertain]
6
7
8
9
10
11

12
13
14
15
16
17
18
19
20

[redacted]

Lactoskop.		Aräometer.		Cremometer.	
rgen-milch.	Abend-milch.	Morgen-milch.	Abend-milch.	Morgen-milch.	Abend-milch.
—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—
29	24	14,8	15,0	8	10
26	24	14,9	14,9	10	11
23	—	15,1	—	11	—
—	26	—	15,2	—	11
28	24	14,6	14,8	10	11
30	30	14,6	14,6	10	10
32	29	14,4	14,6	10	10
31	30	15	15	9	12
30	31	14,6	15	9	9
28	28	15	15,1	11	10
28	28	14,9	14,9	10	10
29	28	15,1	15	11	10
—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—
29	28	15	15	10	9
30	29	14,5	14,5	9	9
31	29	15	15	8	10
28	31	15,2	15	10	8
—	—	—	—	—	—
30	31	15	15	11	11
30	30	15	14,8	9	9
30	32	14,8	15	11	10
30	30	14,2	14,6	11	10
31	30	15	14,9	9	8
30	30	14,6	15	9	10

XX.
Ueber die Zusammensetzung der unverfälschten Milch.

Von

E. H. v. Baumhauer.

Da die Milch ein Gemenge von festen Stoffen und Wasser ist, welches keine constante Zusammensetzung hat, so kann man nur durch zahlreiche Bestimmungen von unverfälschten Milchsorten aus verschiedenen Gegenden und von Kühen, die unter verschiedenen Umständen und von verschiedenem Futter leben, zur Kenntniss der mittleren Zusammensetzung von unverfälschter Milch gelangen und das Minimum der festen Bestandtheile finden, welches in einer unverfälschten Milch vorkommen kann.

In meiner Abhandlung über die Prüfung der Kuhmilch und über die Milch in Niederland*), habe ich die Analysen von 134 Milchsorten aus verschiedenen Gegenden der Niederlande mitgetheilt, sowohl von Milch, wie sie von der Kuh kam, als wie sie an die Einwohner verkauft wird.

Ich theile hier nur die Analysen von derjenigen Milch mit, die unmittelbar von der Kuh kam, obschon ich nicht dafür einstehen kann, dass sie alle die wahre Zusammensetzung angeben, da ich nicht genugsame Sicherheit habe, dass bei dem Melken die Euter immer vollkommen ausgemolken sind, und das mir Zugesandte daher die mittlere Zusammensetzung der ganzen Melkung hatte, und die zuletzt abgemolkene Milch wie bekannt die an Butter reichere ist.

Sämmtliche Milch ist Wintermilch, also von Kühen im Stalle; so viel wie möglich, habe ich die Art des Futters angegeben. (Hierzu Tabelle I.).

Um noch mehr Gewissheit über die Zusammensetzung

*) *Verslagen en Mededeelingen der Koninklyke Akademie der Wetenschappen, afdeeling Natuurkunde. D. VIII. p. 145.*

unverfälschter Milch zu erhalten, veranlasste ich meinen Assistenten J. Vrolyk, dessen Aeltern eine Butterei zu Ouderkerk unweit Amsterdam besitzen, eine Reihe von Proben zu nehmen, mit fünf Kühen, und die Milch davon zu untersuchen, von dem Augenblick an, wo sie gekalbt hatten, was im Winter geschieht, nachdem sie längere Zeit auf der Weide gewesen sind. Die Stallfütterung bestand in Heu und Leinkuchen, während die Thiere auf dem Lande nur Gras frassen. Das Melken im Stall geschieht am Morgen um 5 Uhr und am Nachmittag um 4 Uhr; auf dem Lande um 3 bis 4½ Uhr, am Nachmittag um 4 Uhr. Es wurde Sorge getragen, dass die Milch für die Untersuchung aus dem gesammten Ertrage der Melkung genommen wurde, und die Morgen- und Abendmilch gesondert geprüft.

Die fünf Kühe, welche zur Untersuchung dienten, waren:

A. Eine Kuh, 4 Jahre alt, welche drei Mal gekalbt hatte.

B. Eine Kuh, 6 Jahr alt, die vier Mal gekalbt hatte.

C. eine Kuh, 4½ Jahr alt, welche drei Mal gekalbt hatte.

D. Eine Kuh, 4 Jahr alt, die zwei Mal gekalbt hatte.

E. Eine Kuh, 4½ Jahr alt, die drei Mal gekalbt hatte; jedoch in der Mitte vom Juni gerieth diese Kuh in Unordnung, so dass eine neue Kuh genommen wurde (F), welche 9 Jahr alt war und im Mai zum 9. Mal gekalbt hatte.

In Tabelle II. ist die Zusammensetzung angegeben von der ersten Milch dieser Kühe oder dem Colostrum während der drei bis vier ersten Tage, an denen sie drei Mal täglich gemolken wurden; in Tabelle III. die Zusammensetzung der normalen Milch von der ersten Woche ab nach dem Kalben.

Ich enthalte mich, aus diesen Ziffern Folgerungen zu ziehen, dieses den Physiologen überlassend, allein sehr in die Augen fallend sind die niedrigen Zahlen für feste Bestandtheile bei der alten neunjährigen Kuh F.

Als Resultat dieser Proben, glaube ich, dass man jede Milch, wenn die Bestimmungen auf die von mir angegebene Weise geschehen sind, als mit Wasser verfälscht betrachten kann, wenn die Summe der festen Stoffe in einer Kanne Milch weniger beträgt als 110 Grm.

Das Minimum des Buttergehaltes darf ich nicht höher als 22 Grm. pro Kanne setzen, und würde daher jede Milch als entrahmt ansehen, die nicht $\frac{1}{5}$ vom Gewicht der festen Stoffe an Butter enthält. Dass wohl Milch gefunden wird, die unverfälscht und nicht entrahmt niedrigere Resultate giebt, als das gestellte Minimum, beweist unter anderem Kuh F; aber ein Jeder wird darin mit mir übereinstimmen, dass unverfälschte Milch, die sowohl an festen Bestandtheilen als an Buttergehalt so arm ist, ebensowohl verworfen werden muss.

XXI.

Ueber die Verfälschung des Glycerins mit Zuckerlösungen und deren Ermittelung mittelst des polarisirten Lichtes.

Von

Dr. J. J. Pohl.

Die vielfachen in letzterer Zeit vorgeschlagenen Anwendungen des Glycerins führten bei dessen verhältnissmässig noch immer hohem Preise zur Verfälschung dieser Flüssigkeit mittelst Zuckerlösungen, welche abgesehen von der beträchtlichen Werthverminderung, auch die Verwendbarkeit wesentlich beeinträchtigt, da bekanntlich die Zuckerarten vom Glycerin sehr verschiedene Eigenschaften besitzen. Diese Verfälschung kann, selbst wenn drei Viertheile des Glycerins durch Zuckerlösungen ersetzt sind, bei einer oberflächlichen Prüfung des Handelsproductes

nicht erkannt werden, sondern giebt sich zum Nachtheil des Käufers meist erst während oder nach dem Gebrauche durch ungünstige Erfolge kund. Man spricht gewöhnlich schlechtweg von einem Zuckergehalte des käuflichen Glycerins, während selbem drei verschiedene Zuckerlösungen beigefügt werden, nämlich eine reine Rohrzuckerlösung, eine bereits unkrystallisirbaren Zucker haltende Rohrzuckerlösung, wie selbe in den Zuckerraffinerien als Decksyrup vorkommt oder auch als weisser Syrup verkauft wird, endlich eine Lösung von Stärkezucker. Diese Zuckerlösungen verhalten sich in chemischer sowie physikalischer Beziehung wesentlich verschieden, und es entsteht nun die mehrfache Frage, ob es leicht und sicher möglich sei, die Verfälschung des Glycerins mit einer Zuckerlösung überhaupt zu erkennen; ob sich mit genügender Sicherheit die Art der Zuckerlösung ermitteln lasse; ferner, ob eine zweckentsprechende quantitative Bestimmung des als Verfälschung benutzten Zuckers, und endlich selbst der Menge der zugefügten Zuckerlösung möglich sei?

Die Auffindung eines Zuckerzusatzes überhaupt gelingt mit völliger Bestimmtheit mittelst des polarisirten Lichtes, da Glycerin optisch inactiv ist, während nicht nur die obenerwähnten Zuckerlösungen, sondern auch jene der übrigen Zuckerarten, mit Ausnahme des Mannits, Drehungen der Polarisationsebene bedingen. Ist also ein farbloses Glycerin in der fraglichen Richtung zu prüfen, so schaltet man es, am besten mittelst einer 200 Mm. langen Proberöhre, in ein entsprechendes Polarisationsinstrument, wie etwa das Mitscherlich'sche Polarisationssaccharimeter ein. Giebt sich beim Sehen nach einer Lichtquelle keine Drehung der Polarisationsebene kund, so ist das geprüfte Glycerin gewiss mit keinerlei Zuckerlösung verfälscht, während stattfindende Drehungen nach Rechts oder Links die gesuchte Verfälschung anzeigen. Diese Prüfung lässt sich in kaum zwei Minuten durchführen. Wäre das Glycerin zu dunkel gefärbt, um eine Untersuchung im Polarisationssaccharimeter zuzulassen, so müsste es vorerst einer Entfärbung unterliegen, welche leicht und sicher

durch Schütteln mit 0,1 Volum Bleizuckerlösung, sowie Abfiltriren des entstehenden Niederschlags gelingt.

Aber auch die Ermittelung der Art der zugefügten Zuckerlösung unterliegt mit Hülfe des polarisirten Lichtes keiner besonderen Schwierigkeit. Rohrzuckerlösungen, Decksyrupe, sowie weisse Syrupe des Handels drehen nämlich, je nach ihrem Alter, die Polarisationsebene nach Rechts oder Links, und zwar frischbereitete Flüssigkeiten nach Rechts, Zuckerlösungen, die aber seit sehr langer Zeit dargestellt sind, zufolge weit vorgeschrittener Bildung von unkrystallisirbarem Zucker nach Links. Obschon nun Stärkezuckerlösungen die Polarisationsebene gleichfalls nach Rechts drehen, und deren Unterscheidung von frisch bereiteten Rohrzuckerlösungen beim ersten Blick somit unthunlich erscheinen, so gelingt selbe dennoch leicht und sicher. Erhitzt man nämlich das zu prüfende Glycerin mit ungefähr 0,1 Volum concentrirter Salzsäure durch 10 Minuten bei 70 höchstens 75° C., so wird die Flüssigkeit nach dem Erkalten im Saccharimeter untersucht, noch immer Rechtsdrehung zeigen, wenn Stärkezucker zugegen war, dagegen invertirt sein, d. h. Linksdrehung besitzen, sobald die Verfälschung vor nicht zu langer Zeit mit Rohrzuckerlösungen geschah.

Der Lösung des dritten Theiles der gestellten Aufgabe steht nun kein weiteres Hinderniss entgegen. Erwies nämlich die qualitative Analyse die Verfälschung mit Rohrzucker oder dessen Syrupen, so misst man sich zur quantitativen Bestimmung des Zuckers, vorausgesetzt, dass das Glycerin farblos ist, davon genau 25 C.C. ab, verdünnt mit dem gleichen Volum Wasser, setzt 5 C.C. concentrirte Salzsäure zu und erhitzt das Gemenge in einem Glaskölbchen, das mit einem Korke verstopft ist, durch welchen ein Thermometer bis nahe an den Boden des Gefässes reicht, während 15 Minuten bei einer Temperatur von 70 bis 75° C. Die Flüssigkeit wird dann durch Eintauchen des Kölbchens in kaltes Wasser rasch abgekühlt, hierauf damit eine genau 200 Mm. lange Proberöhre gefüllt und endlich unter den nöthigen Vorsichten, insbesondere ge-

nauer Beobachtung der Temperatur*) die Prüfung im Polarisationssaccharimeter vorgenommen. Bedeutet S die Dichte des Gemisches von gleichen Raumtheilen des zu untersuchenden Glycerins und Wasser, ferner D die im Mittel an Mitscherlich's Saccharimeter abgelesene Linksdrehung der Polarisationsebene, jedoch bereits um 0,1 ihres numerischen Werthes als Correction wegen des Salzsäurezusatzes vergrössert, so folgt, wenn die bei der Ermittelung von D beobachtete Temperatur der Flüssigkeit 15° C. war, der Zuckergehalt des Glycerins p, auf Gewichtsprocente reinen Rohrzuckers bezogen nach der Gleichung:

$$p = \frac{4{,}401 . D}{S}$$

Ist die Beobachtungstemperatur t° hingegen von 15° verschieden, so muss die Berechnung des Zuckergehaltes nach der Gleichung:

$$p = \frac{4{,}401\,(D + 0{,}025\,D\,(15^0 - t^0))}{S}$$

geschehen. Der die Temperaturcorrection bedingende summatorische Theil: $+ 0{,}025\,D\,(15^0 - t^0)$ führt somit eine Vergrösserung des positiv in Rechnung gebrachten D herbei, wenn t kleiner als 15° ist, hingegen eine Verkleinerung, wenn t grösser als 15° beobachtet wurde.

Gefärbtes Glycerin ist behufs der Entfärbung vor der Erwärmung mit Salzsäure noch mit etwas gepulvertem Spodium zu versetzen, welches nach der Inversion durch Filtration entfernt wird. Selbst die quantitative gesonderte Bestimmung des in der Zuckerlösung noch vorhandenen Rohrzuckers sowie des unkrystallisirbaren Zuckers gelingt, wenn man ein ähnliches Verfahren mittelst des Polarisationssaccharimeters einschlägt wie für die Prüfung der Melassen. Eine solche Ermittelung hat jedoch für die

*) Diese Vorsichten sind in der Abhandlung: „Ueber die Anwendung des Mitscherlich'schen Polarisationssaccharimeters zu chemisch-technischen Proben von J. J. Pohl (Sitzungsber. der kais. Acad. der Wissensch. zu Wien, math.-naturw. Classe, 21. Bd., p. 492) zusammengestellt.

Werthbestimmung des Glycerins nur sehr untergeordneten Belang.

Zeigt die qualitative Prüfung das Glycerin mit einer Stärkezuckerlösung verfälscht, so werden zur Bestimmung des Stärkezuckergehaltes 25 C.C. des Glycerins abgemessen, selbes mit dem gleichen Volum Wasser verdünnt, dann zur Erzielung einer constanten Drehung der Polarisationsebene in einem mit einer Glasplatte bedeckten Gefässe durch eine Minute gekocht und nach dem Erkalten die Drehung der Polarisationsebene D bestimmt. Ist nun abermals die Dichte S des Gemenges von Wasser und Glycerin bekannt, so folgt der Gehalt des geprüften Products an wasserfreiem Stärkezucker ($C_{12}H_{12}O_{12}$) aus der Gleichung:

$$p^1 = \frac{3{,}894 . D}{S}$$

Die Temperatur der Flüssigkeit hat keinen besonderen Einfluss auf das zu erhaltende Resultat, sollte aber das Glycerin gefärbt gewesen sein, so müsste man es durch 0,1 Volum Bleiessig entfärben und das im Mittel abgelesene D um 0,1 seines numerischen Werthes vergrössern.

Was endlich den letzten Theil der gestellten Aufgabe betrifft, so ist selber leider nicht mit entsprechender Sicherheit zu lösen. Die Schwierigkeit liegt eben im Mangel der Kenntniss, von welcher Concentration die zugesetzte Zuckerlösung sowie das Glycerin selbst waren. Glücklicherweise erscheint aber die Bestimmung der Menge der zum Glycerin gefügten Zuckerlösung ziemlich werthlos, sobald die in letzterer enthalten gewesene Zuckermenge bekannt ist, und man darf daher wohl behaupten: die Polarisationsebene liefere, obschon sie den vierten Punkt der gestellten Aufgabe ungelöst lässt, dennoch ein den Anforderungen des Technikers entsprechendes Mittel zur qualitativen und quantitativen Untersuchung des Glycerins bezüglich etwaiger Verfälschungen mittelst Zuckerlösungen.

XXII.
Ueber die Einwirkung der Hitze und des Alkohols auf die Hefe.

Von

Johann Carl Leuchs in Nürnberg.

Es ist sowohl in chemischen Büchern als bei den Praktikern die Ansicht herrschend, dass eine *Hitze* über 24°, noch mehr aber die Siedhitze des Wassers; die Kraft der Hefe tödte; dass ferner *Alkohol* dieselbe Wirkung habe, und daher Wein, der 12—14 p.C. Alkohol enthalte, nicht mehr gährungsfähig sei, oder dass man durch Gährung nicht über 12—14 p.C. Alkohol im Wein erzeugen könne.

Der ersten Ansicht gemäss kühlt man die Flüssigkeiten ab, ehe man die Hefe zugiebt. In Folge der zweiten hemmt man die Gährung im Most oder Wein durch Zugeben von Alkohol.

Indessen sind beide Ansichten nicht richtig, und die Ursache der beobachteten Erscheinungen liegt in etwas Anderem.

Ich kochte frische Bierhefe ¼ Stunde mit Wasser, entfernte das Wasser durch Seihen durch Fliesspapier und gab dann zu Traubenzuckerlösung:

1) frische Hefe;

2) obige gekochte;

3) blos mit kochendem Wasser übergossene frische Hefe.

Nr. 1 gährte sogleich, Nr. 2 zwölf Stunden später aber dann sehr stark, Nr. 3 erst nach 36 Stunden und dann schwach.

Der Unterschied zwischen 2 und 3 war auffallend und ich erkläre denselben blos dadurch, dass bei 3 der Zutritt der Luft zur Hefe mehr abgehalten war. Ich kochte demnach Traubenzuckerlösung ¼ Stunde mit Bierhefe, füllte dann noch heiss, je gleiche Theile:

1) in ein Glas, das offen blieb;

2) in ein Glas, das sogleich verkorkt wurde, wobei aber einige Luftblasen unter dem Kork blieben;

3) in ein Glas, wo ich die Flüssigkeit sogleich 2 Zoll hoch mit Olivenöl übergoss.

4) Zum Vergleich gab ich in ähnliche Zuckerlösung frische Bierhefe.

Nr. 4 begann sogleich zu gähren, Nr. 1 nach drei Tagen, Nr. 2 nach acht Tagen, wo die sich entwickelnde Kohlensäure den Korkstöpsel herausschlug, Nr. 3 nach elf Tagen und dann ebenfalls lebhaft.

Es war also der Beweis geliefert, dass nicht die Siedhitze die Kraft der Hefe getödtet hatte, sondern die Gährung nur desshalb später erfolgte, weil durch die Erhitzung *Luft aus der Flüssigkeit getrieben war.* Um denselben noch deutlicher zu haben, zog ich, als die Gährung bei 3 (unter der Oeldecke) zu beginnen schien, etwas von der Flüssigkeit mit einem Halm heraus, setzte sie 6 Stunden in einem flachen Gefäss der Luft aus, und brachte sie dann in ein Glas. Sie gohr nun sogleich und lebhaft.

Da nach den in meinem Portfolio (Nürnberg 1860, p. 60 u. 72) mitgetheilten Versuchen nicht der Inhalt der Hefezellen, sondern der *Faserstoff* es ist, der die Weingährung erregt, so wiederholte ich den Versuch mit Holzfaserstoff.

Ich gab zu Traubenzuckerlösung feine Hobelspähne,

1) die 11 Minuten lang mit Wasser gekocht waren;

2) ungekochte, die benässt einige Zeit an der Luft gelegen hatten;

3) Nr. 1, die ich vorher vier Stunden an der Luft liegen liess.

Nr. 2 erregte schon nach einigen Stunden die Gährung; Nr. 1 entwickelte nach 24 Stunden noch keine bedeutende Gährung, wo sie bei Nr. 3 schon sehr merkbar war. Doch fand sie bei 1 und 3 nach 48 Stunden mit grosser Lebhaftigkeit statt.

Es hatte daher auch hier die Siedhitze die gährungserregende Kraft nicht getödtet, sondern nur im Maasse der Beseitigung der Luft verzögert.

Gegen die Ansicht, dass *Alkohol* die Weingährung hemme, spricht schon die Erfahrung, dass Bäcker und Brauer die Hefe durch Zugeben von Brantwein verstärken (hitzig machen, wie sie sagen), und dass selbst in Weinen die 12 p.C. Alkohol und darüber haben, sich mit der Zeit noch Zucker in Alkohol umsetzt. Um indessen die Frage durch einen unmittelbaren Versuch zu entscheiden, presste ich Bierhefe, der durch Filtration alles Wasser entzogen war, zwischen Fliesspapier, um die noch anhängende Feuchtigkeit zu entfernen, rührte sie dann unter das einfache Gewicht Alkohol von 90°, entfernte diesen nach 6 Stunden durch Seihen, liess die Hefe über Nacht auf Fliesspapier ausgebreitet, wo der Alkohol bei 16° Wärme vollends verflog (sie hatte durch diese Behandlung 60 p.C. an Gewicht verloren) und gab sie zu einer Traubenzuckerlösung. Sie erregte die Gährung zwar etwas später als Hefe, welche diese Behandlung nicht erlitten hatte, aber nach 24 Stunden mit grosser Lebhaftigkeit.

Dieser Versuch zeigt, *dass Alkohol die Kraft der Hefe nicht tödtet, sondern sie vielmehr verstärkt.*

Ich wiederholte ihn mit Holzfaserstoff und versetzte eine Lösung von 1 Traubenzucker in 5 Wasser der ½ p.C. Weinsteinsäure zugesetzt war:

1) mit Hobelspähnen von Pappelholz,

2) mit denselben, die 12 Stunden in Alkohol von 90° gelegen hatten, dann so lange an der Luft bis der Alkohol verflogen war;

3) mit Hobelspähnen, die bereits zur Erregung der Gährung gedient hatten, und wobei ich der Flüssigkeit

a) 5
b) 10
c) 15
d) 20
e) 25 p.C.

ihres Gewichts Alkohol von 80° zusetzte.

Alle diese Flüssigkeiten gährten und die mit Alkohol versetzten selbst lebhafter als die anderen.

Wenn gleichwohl Zugeben von Alkohol und Wein die Gährung hindert, so erklärt sich diess nur daher, dass er

die Flüssigkeit specifisch leicht macht, und daher Niederfallen der festen (gährungserregenden) Theile bewirkt. Ist diess der Fall, so wird die Wirkung nur dann von Dauer sein, wenn man den klar gewordenen Theil von den niedergefallenen Theilen entfernt. Auch geschieht diess in Portugal bei dem mit Weingeist versetzten Wein (*Vino agro, Vino Geropica*), den man nach einem Monat von den niedergefallenen Theilen abzieht, und diess wiederholt, wenn er nicht ganz klar ist.

XXIII.
Ueber die Milchsäure.

Die durch die bisherigen Untersuchungen wahrscheinlich gewordene Ansicht, dass in der zweibasigen Milchsäure das Radical ($C_6H_4O_2$) enthalten sei, suchen Würtz und Friedel (*Compt. rend. LII, p.* 1067) durch eine Reihe neuer Verbindungen zu stützen, durch welche zugleich Licht über das ungleiche Verhalten isomerer Verbindungen gegen dasselbe Reagens verbreitet wird.

Den von Strecker dargestellten *neutralen milchsauren Aether*, $C_{12}H_{10}(C_4H_5)_2O_6$, welchen die Verf. so formuliren: $\left.\begin{matrix}H\\(C_6H_4O_2)\\(C_4H_5)\end{matrix}\right\}O_4$, erhielten sie auf sehr leichte Weise durch Erhitzen von Milchsäure mit Alkohol bei 170° in zugeschmolzenen Röhren. Bei der nachmaligen Destillation sammelt man das zwischen 150 und 160° Uebergehende für sich auf und erhält darin den neutralen Aether, welcher bei 156° und 0,753 Mm. Bar. kocht, 1,0542 spec. Gew. bei 0° und 4,1494 Dampfdichte hat.

Kalium zersetzt diesen Aether unter Wasserstoffentwickelung in eine mit dem äthermilchsauren Kali isomere Verbindung $\left.\begin{matrix}K\\(C_6H_4O_2)\\(C_4H_5)\end{matrix}\right\}O_4$, welche in alkoholischer Lösung durch

Jodäthyl in Jodkalium und $\left.\begin{matrix}(C_4H_5)\\(C_6H_4O_2)\\(C_4H_5)\end{matrix}\right\}O_4$ zerlegt wird. Diese Umwandlung hat auch schon Buttlerow mittelst des äthermilchsauren Silberoxyds vorgenommen.

Man besitzt also zwei isomere Verbindungen: den einfach-milchsauren Aether und die Aethermilchsäure, von denen erstere neutral, letztere eine starke Säure ist. Diess ist nur zu erklären aus der verschiedenen Function, welche in den beiden Körpern je 2 Atome Wasserstoff besitzen. Das eine ist das basische, durch Metalle ersetzbare, das andere das vorzugsweise durch organische Radicale vertretbare, wie folgende Beispiele zeigen:

$$\text{Milchsäure} = \left.\begin{matrix}H\\(C_6H_4O_2)\\H\end{matrix}\right\}O_4$$

$\left.\begin{matrix}H\\(C_6H_4O_2)\\K\end{matrix}\right\}O_4$	$\left.\begin{matrix}H\\C_6H_4O_2\\(C_4H_5)\end{matrix}\right\}O_4$	$\left.\begin{matrix}K\\(C_6H_4O_2)\\(C_4H_5)\end{matrix}\right\}O_4$
Milchsaures Kali.	Einfach-Milchsäure-Aether.	Milchs. Aether-Kali.

$\left.\begin{matrix}(C_8H_7O_2)\\(C_6H_4O_2)\\H\end{matrix}\right\}O_4$	$\left.\begin{matrix}(C_4H_5)\\(C_6H_4O_2)\\H\end{matrix}\right\}O_4$	$\left.\begin{matrix}(C_4H_5)\\(C_6H_4O_2)\\K\end{matrix}\right\}O_4$	$\left.\begin{matrix}(C_4H_5)\\(C_6H_4O_2)\\(C_4H_5)\end{matrix}\right\}O_4$
Buttermilchsäure.	Aethermilchsäure.	Aethermilchs. Kali.	Zweifach-milchs. Aether.

Dieselben isomeren Beziehungen finden sich zwischen den beiden Amiden der Milchsäure. Das Aetherlactamid (Lactamethan) ist schon früher beschrieben. Jetzt haben die Verf. auch eine Verbindung von gleicher Zusammensetzung durch directe Vereinigung des Lactids mit dem Aethylamin erhalten, welche sie *Lactäthylamid* nennen. Dieselbe schmilzt bei 48°, destillirt bei 260° und zersetzt sich mit Kali in Milchsäure und Aethylamin, während die erstere sich damit in Aethermilchsäure und Ammoniak zerlegt. Man muss sie daher verschieden formuliren:

$\left.\begin{matrix}(C_6H_4O_2)(C_4H_5)HN\\H\end{matrix}\right\}O_2$	$\left.\begin{matrix}(C_4H_5)\\H\end{matrix}\right\}N$ $\left.\begin{matrix}(C_6H_4O_2)\\H\end{matrix}\right\}O_2$
Lactamethan.	Lactäthylamid.

Das Radical Lactyl ($C_6H_4O_2$) bildet nach den Verf. auch Verbindungen, in denen mehr als 1 At. desselben ent-

halten ist, und dazu gehören die folgenden Aetherarten.

Zweifach-milchsaures Aethyloxyd, $\left.\begin{matrix}(C_6H_4O_2)\\(C_6H_4O_2)\\(C_4H_5)\\H\end{matrix}\right\}O_6$, erhält man durch Erhitzen von Chlormilchsäureäther mit milchsaurem Kali in weingeistiger Lösung bei 100⁰ in zugeschmolzenen Röhren $\left.\begin{matrix}(C_6H_4O_2\\(C_4H_5\\Cl\end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix}(C_6H_4O_2)\\H,K\end{matrix}\right\}O_2 = KCl + \left.\begin{matrix}C_6H_4O_2\\C_6H_4O_2\\C_4H_5\\H\end{matrix}\right\}O_6$. Aus der alkoholischen Lösung durch Wasser abgeschieden und durch Destillation gereinigt, ist dieser Aether farblos, ölig, von 1,134 spec. Gew. bei 0^0, siedet bei etwa 235^0 und zersetzt sich mit Kali in Alkohol und Milchsäure.

Lässt man Chlormilchsäure auf äthermilchsaures Kali wirken, so entsteht *zweifach-milchsaures Biäthyloxyd*, $\left.\begin{matrix}(C_6H_4O_2)_2\\(C_6H_5)_2\end{matrix}\right\}O_6$.

Diese beiden Aetherarten sind die der wasserfreien Milchsäure Pelouze's, welche man desshalb so schreiben kann: $\left.\begin{matrix}(C_6H_4O_2)\\(C_6H_4O_2)\\H_2\end{matrix}\right\}O_6$.

Wahrscheinlich giebt es auch analoge milchsaure Salze, denn der vollkommen getrocknete milchsaure Kalk verliert bei 250—270⁰ noch Wasser und wird zu $\left.\begin{matrix}(C_6H_4O_2)_2\\Ca_2\end{matrix}\right\}O_6$, was so zu erklären ist:

$$2.\left.\begin{matrix}(C_6H_4O_2)\\HCa\end{matrix}\right\}O_4 = \left.\begin{matrix}(C_6H_4O_2)_2\\Ca\end{matrix}\right\}O_6 + 2\dot{H}.$$

Mit Wasser in Berührung wird er wieder zu gewöhnlich milchsaurem Kalk.

Dreifach-milchsaures Aethyloxyd, $\left.\begin{matrix}(C_6H_4O_2)_3\\(C_4H_5)_2\end{matrix}\right\}O_8$, bildet sich durch directe Vereinigung des Lactids mit milchsaurem Biäthyloxyd: $2.(C_6H_4O_2, O_2) + \left.\begin{matrix}(C_6H_4O_2)\\(C_4H_5)_2\end{matrix}\right\}O_4 = \left.\begin{matrix}(C_6H_4O_2)_3\\(C_4H_5)_2\end{matrix}\right\}O_8$. Es gehört dazu mehrtägiges Erhitzen bei 140⁰ in zugeschmolzenen Röhren. Bei nachheriger Destillation geht

der Aether unter 250° als dicke farblose Flüssigkeit von etwa 270° Siedepunkt über. Kali zersetzt denselben in Alkohol und Milchsäure.

Milch-bernsteinsaures Aethyloxyd, $\left.\begin{matrix} C_6H_4O_2 \\ C_8H_4O_4 \\ (C_4H_5)_2 \end{matrix}\right\} O_6$, entsteht, wenn man Chlormilchsäureäther auf alkoholische Lösung von ätherbernsteinsaurem Kali bei 140° wirken lässt. Diese Verbindung kocht bei 280°, ist unlöslich in Wasser, von 1,119 spec. Gew. bei 0° und zersetzt sich mit Kali in Milchsäure, Bernsteinsäure und Alkohol.

XXIV.

Ueber Binitronaphthalin und künstliches Alizarin.

Bekanntlich wird das Binitronaphthalin gleich anderen Nitroverbindungen durch reducirende Agentien in Basen verwandelt und unter diesen sind Materien von schöner Farbe. Roussin hat einige davon durch Behandlung des Binitronaphthalins mit alkalischen Zinnoxydullösungen dargestellt (*Compt. rend. LII, p.* 967) und dabei einen in Alkohol, Holzgeist, Schwefelkohlenstoff löslichen violetten Farbstoff von schöner Färbekraft und grosser Beständigkeit dargestellt. Andererseits erhält man auch rothe Farbstoffe, welche durch fixe organische Säuren einen blauen Ton annehmen.

Wenn man dagegen Eisen, Zinn oder Zink und Essigsäure oder eine Mineralsäure als reducirende Agentien anwendet, so verändert sich das Binitronaphthalin nicht (*Compt. rend. LII, p.* 1033). Bei den Bemühungen den Ursachen dieses Verhaltens nachzuspüren, ist der Verf. auf die künstliche Darstellung eines Farbstoffs gestossen, der alle Eigenschaften des Alizarins besitzt; ob auch dessen Zusammensetzung, ist noch nicht entschieden.

DasBinitronaphthalin löst sich in concentrirter Schwefelsäure erst bei 250° und zwar unverändert, kaum färbt sich die Lösung ein wenig bernsteingelb. Erst nach langem Kochen wirkt die Schwefelsäure zersetzend darauf ein, verdünnt man vorher mit Wasser, so scheidet sich das Binitronaphthalin blendend weiss wieder aus. Diese grosse Beständigkeit erinnerte den Verf. an die eben so grosse des Alizarins, und da man schon oft die Zusammensetzung des Alizarins $C_{20}H_6O_6$ den Naphthylverbindungen verwandt geglaubt, versuchte er dem Binitronaphthalin, $C_{20}H_6(NO_4)_2$, durch reducirende Mittel seinen Sauerstoff und Stickstoff zu entziehen. Desshalb liess er die Lösung des Nitroproducts in Schwefelsäure bis 200° erkalten, trug vorsichtig und portionenweise Zinkgranalien ein, bis sich schweflige Säure entwickelte, verdünnte die erkaltete Flüssigkeit mit dem 8—10fachen Volum Wasser und filtrirte sie kochend. Das Filtrat setzte erkaltend eine rothe Gallerte ab, die unter dem Mikroskop aus Krystallnädelchen bestand, mit allen Eigenschaften des Alizarins. Die Mutterlaugen waren noch stark roth und konnten nach genügender Verdünnung und Absättigung als Färbeflotte dienen. Das auf dem Filter ausgeschiedene Alizarin entfernte man durch kaustische oder kohlensaure Alkalien.

Bei dem genannten Umwandlungsprocess des Binitronaphthalins können statt des Zinks noch viele andere Stoffe dienen, welche im Stande sind, aus der Schwefelsäure schweflige Säure zu entwickeln. Der Verf. scheint versucht zu haben: Zinn, Eisen, Quecksilber, Schwefel, Kohle.

Zufolge einer späteren Mittheilung des Verf. (*Compt. rend. LII, p.* 1177) hat in der That sein künstliches Alizarin eine andere Zusammensetzung als das des Krapps, denn es enthält nur 63,3 p.C. C und 2,2 p.C. H. Auch verhält es sich verschieden beim Färben, insofern die rothen Farben des Krapps durch Seifenbäder lebhafter werden, die des künstlichen Alizarins unter gleichen Umständen ins Violett übergehen.

In Bezug auf denselben Gegenstand sind auch noch Mittheilungen von Persoz, Jacquemin und Scheurer-Kestner gemacht worden.

[redacted]

Persoz fand gemeinschaftlich mit Martel (*Compt. rend. LII, p.* 1178) das Verhalten des Binitronaphtalins fast eben so wie Roussin; nur wandten sie ihre Aufmerksamkeit hauptsächlich auf die violetten Farben, die dabei entstehen. Sie fanden, dass das Product von der Einwirkung der Schwefelsäure Seide selbst in der Kälte violett färbt. Abgesättigt mit Alkalien und schliesslich mit Kreide ertheilt es gebeizten Baumwollenzeugen Farben vom Lila bis zum Schwarz. Die Lacke mit Thonerde, Zinn, Blei und Quecksilbersalzen sind violett, die mit Eisensalzen olivengrün.

An der Luft mit überschüssigem Ammoniak versetzt färbt sich die Farbstofflösung bald braun und setzt ein schwarzes Pulver ab, welches sich in Alkohol blau löst und durch Säuren roth wird.

Diese Farben stellten die Verf. dar lediglich durch Einwirkung der Schwefelsäure auf Binitronaphthalin, ohne andere Substanzen, wie Zink etc., mit zu Hülfe zu nehmen.

Jacquemin arbeitete auf ganz dieselbe Art wie Roussin und hat ganz entgegengesetzte Resultate erhalten (*Compt. rend. LII, p.* 1180). Es wäre schon a priori die Entstehung des Alizarins auf die angegebene Weise ein höchst ungewöhnlicher chemischer Process gewesen, aber die Eigenschaftend es neuen Products sind nur ähnlich, durchaus nicht gleich.

Die rothviolette schwefelsaure Lösung, welche vom niedergeschlagenen sogenannten künstlichen Alizarin abfiltrirt, kann keine Lösung vom Alizarin sein, da dieses völlig unlöslich in schwefelsaurem Wasser ist.

Das künstliche Alizarin löst sich in Alkohol mit rothvioletter Farbe, das wirkliche mit gelber; ersteres in Aether rothviolett, das wirkliche dagegen goldgelb.

Alkalische Lösungen des künstlichen Alizarins geben mit Alaum einen violetten, die des wirklichen einen rothen Lack.

Am Augenscheinlichsten tritt der Unterschied hervor, wenn man beide Farbstoffe mit Thonerde- und Eisenbeizen auf Zeugen befestigt. Das Krappalizarin giebt mit Thonerdebeizen Roth, das künstliche Alizarin Violett, mit Eisen-

beizen ersteres Violett, letzteres Grau — beide ohne Avivirung.

Rücksichtlich der Farbstoffe, die aus Derivaten des Naphthalins darstellbar sind, verwiess Scheurer-Kestner (*Compt. rend. LII, p.* 1182) auf eine Note, welche er im November 1860 als versiegeltes Packet der *Société industrielle* zu Mühlhausen übergeben hat. Sie lautet wörtlich so:

Beifolgende Seidenprobe ist mit einem Farbstoff gefärbt, der durch Behandlung des Naphthylamins mit trocknem Quecksilbernitrat bei 200° entsteht. Je nach den Mengen des Metallsalzes und dem Wärmegrad, bei welchem man arbeitet, wird der Stoff mehr oder weniger roth. Man kann demnach die Schattirung wechseln lassen vom gewöhnlichen Anilinviolett bis zu der des Fuchsins. Das Quecksilbernitrat kann ersetzt werden durch das Zinnchlorid, überhaupt durch die anderen Reagentien, die man zur Erzeugung der rothen oder violetten Anilinfarben anwendet. Die Bereitungsweisen sind aus den Werken über organische Chemie, wo sie beschrieben sind, geschöpft und als Beispiele mögen die hauptsächlichsten Stellen dieser Werke citirt werden:

1) Das Naphthylamin, mit concentrirter Salpetersäure behandelt, verwandelt sich in ein braunes Pulver, welches sich in Weingeist mit rother oder violetter Farbe löst. Bisweilen bilden sich auch goldige dem Murexid ähnliche Krystalle. Salpetersäure färbt alle Naphthylaminsalze violett (Liebig, organ. Chem. III, 178).

2) Leitet man Chlor durch eine wässrige Lösung des salzsauren Naphthylamins, so färbt sie sich violett und ein braunes Harz sondert sich aus (ib. 179).

3) Die Naphthylaminsalze liefern mit Eisenchlorid, Goldchlorid und Silbernitrat einen purpurfarbigen Niederschlag, der sich in Alkohol und Aether mit violetter Farbe löst (Piria, *Ann. de Chim. XXXI*, 217).

[redacted]

XXV.
Notizen.

1) *Zersetzungsproducte der Jodbenzoësäure durch Hitze.*

Die aus dem Chlorjod und dem benzoësauren Natron entstehende Jodbenzoësäure zersetzt sich nach Schützenberger (*Compt. rend. LII, p.* 963) beim Erhitzen unter lebhafter Kohlensäureentwickelung, und liefert ein Destillationsproduct, aus welchem nach Entfernung der Benzoësäure und des Jods mittelst Natronlauge der Verf. fünf verschiedene Verbindungen abgeschieden hat: 1) ein wenig Benzin, 2) eine Flüssigkeit von 185—190° Siedepunkt, 3) ein Oel von 300° Siedepunkt, 4) einen bei 250° flüchtigen dem Naphthalin ähnlichen Körper, 5) eine halbfeste gelbliche Substanz.

Die bei 185° kochende Flüssigkeit reinigt man durch Destillation und Schütteln mit Quecksilber. Sie hat 1,69 spec. Gew., ist löslich in Alkohol, Aether und Benzin, unlöslich in Wasser, farblos und von angenehmem Geruch. Die Zusammensetzung und die Dampfdichte 7,36 (berechnet 7,02 für 4 Vol.) charakterisiren diese Substanz als *Jodphenyl*, $(C_{12}H_5)J$, oder *Einfach-Jod-Benzin*, $C_{12}\left\{\begin{matrix}H_5\\J\end{matrix}\right\}$. Der Verf. neigt sich zu letzterer Annahme mehr, weil die Substanz nicht gern doppelte Zersetzung eingeht. Mit Natrium erwärmt liefert sie Benzin, kohlige Materie und einen festen Kohlenwasserstoff. Diese Verbindung macht ungefähr ¾ des Destillationsproducts der Jodbenzoësäure aus.

Das Oel von 300° Siedepunkt bildet nur einen kleinen Antheil des Destillats und man trennt es vom vorigen Product durch fractionirte Destillation und Schütteln mit verdünntem Weingeist, der die folgende Verbindung auflöst. Es hat einen schwachen Geruch, löst sich in starkem Alkohol und Aether, nicht in Wasser, und hat, so weit die spärlichen Analysen zu schliessen gestatten, die Zusammensetzung $C_{36}H_{16}J_2$.

				Berechnet.
C	40,363	42,397	—	44,44
H	3,143	—	—	3,29
J	—	—	51,849	52,27

Jedenfalls bedarf diese Formel weiterer Bestätigung.

Die feste weisse dem Naphthalin ähnliche Substanz von 250° Siedepunkt sublimirt in glänzenden Schuppen, die durch Krystallisation aus Alkohol oder Aether leicht gereinigt werden können. Sie ist unlöslich in Wasser, schwerer als dieses, schmilzt bei 122° und hat die Zusammensetzung des *Zweifach-Jodbenzins* $C_{12}H_4J_2$.

					Berechnet.
C	20,326	22,60	22,65	—	21,82
H	—	—	1,38	—	1,21
J	—	—	—	75,0	76,97

Die halbfeste gelbliche Substanz, das letzte Product im Destillat reinigt man zuerst durch kochenden verdünnten Alkohol, der nur wenig davon aufnimmt, dann durch kochenden absoluten Alkohol, in dem es sich löst und durch Wasser daraus niedergeschlagen wird. Die Substanz ist unlöslich in Wasser, leicht in absolutem Alkohol und Aether löslich und erweicht durch Wärme. Die Analysen führten zur Formel $C_{42}H_{17}O_6J$, d. h. 3 Aeq. Bittermandelöl, in welchen 1 Aeq. H durch 1 Aeq. J ersetzt ist; was natürlich erst weiter bestätigt werden muss.

Die Entstehung zweier der genannten Verbindungen erklärt sich leicht:

$$C_{14}H_5JO_4 - C_2O_4 = C_{12}H_5J.$$

$$2.(C_{14}H_5JO_4) - (C_{14}H_6O_4 + C_2O_4) = C_{12}H_4J_2.$$

---

2) *Ueber die isomeren Toluylsäuren.*

Die aus dem Benzylcyanür dargestellte Toluylsäure (s. dies. Journ. LXVII, 270) unterscheidet sich nach Cannizzaro von der aus dem Cymen gewonnenen durch niedrigeren Schmelzpunkt, und gleicht der von Strecker aus der Vulpinsäure bereiteten Alphatoluylsäure in solchem Maasse, dass letzterer beide für identisch hält. Diese

[redacted]

Muthmassung hat Cannizzaro durch neue Versuche bestätigt gefunden (*Compt. rend. LII, p.* 966).

Man stellte Benzylcyanür sowohl aus dem Benzylalkohol als aus Toluol dar und verwandelte es in Toluylsäure. Beide Proben hatten den Schmelzpunkt 76,5° und den Siedepunkt 265,5° wie die Alphatoluylsäure Strecker's.

Nun fragt sich, welche von beiden Toluylsäuren ist das wahre Homologon der Benzoësäure? Strecker meint, es sei die Alphatoluylsäure. Der Verf. aber ist entgegengesetzter Ansicht und zwar aus folgenden Gründen.

Durch Destillation eines Gemenges von alphatoluylsaurem- und ameisensaurem Kalk erhält man ein Oel, welches sich zum Theil mit zweifach-schwefligsaurem Natron zu einer krystallisirten Verbindung vereinigt, was das Destillat des alphatoluylsauren Kalks nicht thut. Die krystallisirte Verbindung besteht aus $C_{16}H_8O_2,\dot{N}a\dot{H}\ddot{S}_2$, also aus dem Aldehyd der Alphatoluylsäure. Wenn man diesen durch Behandlung der Verbindung mit kohlensaurem Kali abscheidet, in Aether löst und letzteren verdunstet, so hinterbleibt eine farblose klebrige Substanz. Bei der Destillation zersetzt sich diese in ein farbloses Oel, welches übergeht, und ein rückständiges Harz, welches seinerseits durch Hitze weiterhin zerlegt wird. Das übergegangene Oel verbindet sich mit zweifach-schwefligsaurem Natron zu Krystallen und diese scheinen mit den vorigen identisch zu sein, weil sich die darin enthaltene organische Substanz wie die eben erwähnte verhält. Diese Eigenschaften stimmen wenig mit einem Homologon des Bittermandelöls überein.

Wenn man ferner die in der zweifach-schwefligsauren Verbindung enthaltene aldehydartige Substanz mit Salpetersäure oxydirt, so entsteht nicht wieder Alphatoluylsäure, sondern es scheint vielmehr Noad's Toluylsäure zu sein, welche auskrystallisirt.

Weitere vergleichende Versuche, welche der Verf. jetzt anstellt, werden mehr Licht verbreiten.

---

3) *Ueber Brombuttersäure und Oxybutylsäure.*

Die Butylmilchsäure Würtz's ist bekanntlich isomer mit Städeler's Acetoninsäure; ob auch Identität vorhanden sei, wollten C. Friedel und V. Machuca (*Compt. rend. LII, p.* 1027) feststellen. Es gelang ihnen zwar nicht, nach Städeler's Vorschrift mehr als ungenügende Quantitäten der Acetoninsäure zu gewinnen, doch schliessen sie aus dem Ansehen der Krystalle, dass in der That Identität beider Säuren vorhanden sei.

Um dagegen auf andere Art zur Acetoninsäure zu gelangen, versuchten sie die Umwandlung der Buttersäure, aus welcher sich jene auf dieselbe Art bilden könnte, wie die Glykolsäure aus der Essigsäure. Nach einigen vergeblichen Versuchen, Chlorbuttersäure zu bereiten, stellten die Verf. Brombuttersäure dar und zerlegten dann diese durch Silberoxyd in wässriger Umgebung. Auf diese Weise gewannen sie in der That eine Säure von der Zusammensetzung der Butylmilchsäure und Acetoninsäure $C_8H_4O_6$, die aber ganz andere Eigenschaften als letztere besass und desshalb von den Verf. *Oxybutylsäure* genannt worden ist. Die Differenz machte sich in Folgendem bemerklich:

Das Zinksalz der neuen Säure $C_8H_3ZnO_6$ scheidet sich in harten Warzen von ganz anderem Ansehen als das der Butylmilchsäure aus und ist weit weniger löslich. Die freie Säure, aus dem Zinksalz durch Schwefelwasserstoff abgeschieden, bildet einen Syrup, der nur über Schwefelsäure oder im Vacuo strahlig rosettenartig krystallisirt und äusserst deliquescent ist, während die Krystalle der Butylmilchsäure scharfe luftbeständige Prismen sind.

Es entsteht nun die Frage, ist die Acetoninsäure oder die Oxybutylsäure das wahre Homologon der Milchsäure? und ist die aus dem Propylglykol gewonnene Milchsäure identisch mit der durch Gährung erzeugten?

Die zu ihren Versuchen erforderliche Brombuttersäure, $C_8H_7BrO_4$, erhielten die Verf. sehr leicht, indem sie 1 Aeq. Buttersäure und 2 Aeq. Brom in zugeschmolzenen Röhren bis 130° einige Stunden lang erhitzten. Das bei

der Destillation zwischen 210 und 220° Uebergehende enthält wesentlich die verlangte Säure.

Man darf bei diesem Process die Temperatur nicht bis 160° steigern, sonst bildet sich schon etwas Bernsteinsäure, und steigert man sie gar bis 210°, so besteht der Inhalt der Röhren aus kohliger Materie und Bernsteinsäure.

---

4) *Einige Derivate des Naphthalins. Nitroxynaphthalinsäure. Oxynaphthylamin.*

Auf dieselbe Weise, wie die Phenylsäure leicht in Rosolsäure übergeführt werden konnte, gelang es auch L. Dusart (*Compt. rend. LII, p.* 1183), dem Nitronaphthalin Sauerstoff zuzuführen und ein sehr einfaches Oxydationsproduct daraus zu erzeugen, was mit den gewöhnlichen Oxydationsmitteln bisher nicht gelungen war.

Vermischt man 1 Th. Nitronaphthalin mit 1 Th. Kalihydrat (in möglichst wenig Wasser gelöst) und 2 Th. gelöschtem Kalk und erhitzt die pulvrige Masse in einer Retorte, durch welche ein Strom Luft oder Sauerstoff geleitet wird, bis 140° viele Stunden lang, so oxydirt sich das Nitronaphthalin und die gelbe Masse enthält alsdann ein Salz der *Nitroxynaphthalinsäure.* Man darf bei diesem Process nicht das Kali- durch Natronhydrat und den Kalk etwa durch Sand ersetzen wollen, auch ist der Sauerstoff dabei unerlässlich.

Wird der Retorteninhalt mit Wasser behandelt, so zieht dieses mit röthlichgelber Farbe das Kalisalz der Säure aus, und durch Zusatz von stärkeren Säuren scheidet sich die Nitroxynaphthalinsäure als eine schön gelbe geruchlose Masse aus, die getrocknet heftig die Nasenschleimhaut reizt. Sie schmilzt bei 100°, ist nicht flüchtig, löst sich in Wasser, Weingeist, Holzgeist und Essigsäure und krystallirt aus letzterer in schönen goldgelben Nadeln.

Die Zusammensetzung derselben ist in Uebereinstimmung mit den Analysen ihrer Baryt-, Blei- und Kupfer-Salze: $HC_{20}H_7(NO_4)O$, sie ist also einbasig und entstand

aus dem Nitronaphthalin durch Aufnahme von 1 Aeq. Sauerstoff.

Das Färbevermögen dieser Säure ist sehr stark und wird vortheilhaft verwerthet werden können.

Mit Alkalien bildet sie intensiv gefärbte krystallisirbare und sehr leicht lösliche Salze, welche durch doppelte Zersetzung mit Metallsalzen verschieden gefärbte Niederschläge liefern. Mit zweifach-schwefligsaurem Natron vereinigt sie sich zu einem farblosen Salz, in feinen Nadeln anschiessend. Salpetersäure greift sie heftig an, wandelt sie in Oxalsäure und ein rothes Harz und dieses schliesslich in Phtalsäure um.

Mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt sie sich sogleich und entwickelt schweflige Säure; durch energische Reductionsmittel geht sie in eine schwache Base, das Oxynaphthylamin, über.

Das *Oxynaphthylamin* hat die Zusammensetzung $C_{20}H_{10}NO_2$, wie sich aus der Analyse der salzsauren Verbindung $C_{20}H_{10}NO_2HCl$ und des Platindoppelsalzes ergiebt. Es kann im freien Zustande nicht bestehen, ohne sich schnell zu färben; mit Alkalien wird es schwärzlichgrün. Seine Salze haben eine ähnliche Eigenschaft. Mit Kalilauge erhitzt entwickelt es Ammoniak, löst sich mit intensiv grüner Farbe, und Säuren fällen daraus eine rothviolette Säure.

Die salpetrigsauren Alkalien zersetzen die neutrale Lösung des Chlorwasserstoffsalzes unter Stickstoffentwickelung und farblose noch nicht untersuchte Krystalle scheiden sich aus.

---

5) *Ueber die Bildung der Kupferlasur.*

H. Debray (*Compt. rend. XLIX, p.* 218) gelang die künstliche Bildung der Kupferlasur ziemlich leicht durch Einwirkung von Kreide auf gelöstes salpetersaures Kupferoxyd in verschlossenen Röhren. Die Reaction geht bei gewöhnlicher Temperatur und unter ziemlich schwachem Druck vor sich, der nie 7—8 Atmosphären überstieg und bisweilen bis auf 3 sank.

Zur Ausführung des Versuchs nimmt man eine 20—25 Mm. weite, an einem Ende zugeschmolzene Röhre, bringt in diese Stückchen von Kreide und Krystalle von salpetersaurem Kupferoxyd, die in dem Verhältniss abgewogen sind, dass der Druck des entweichenden Gases in Bezug auf die Grösse der Röhre nicht eine bestimmte Anzahl von Atmosphären übersteigt. Man wendet stets die Kreide in Ueberschuss an. Alsdann bringt man in die Röhren ein Quecksilbermanometer, zieht sie in der berechneten Höhe etwas aus, giesst durch einen ausgezogenen Trichter Wasser in dieselbe und schmilzt sie zu; da das Kupfersalz sich ziemlich langsam löst, so ist während des Zuschmelzens kein Verlust an Gas, also kein Herabsinken des Druckes zu befürchten. Man kann auch die trocknen Substanzen in die Röhren bringen, und das Wasser in eine kleinere Röhre eingeschlossen, zufügen, dann zuschmelzen. Wendet man nun den ganzen Apparat um, so fliesst das Wasser aus der kleinen Röhre aus und mischt sich mit den Substanzen.

Anfangs bedeckt sich die Kreide mit einer grünlichen Substanz, nach und nach und nachdem die Flüssigkeit entfärbt ist, wandelt sich diese grüne Substanz in warzenförmige Krystalle von Lasur um. Das salpetersaure Kupferoxyd wird in Berührung mit der Kreide zu dreibasischem Salz:

$$3(CuO, NO_5) + 2(CaO, CO_2) = 3CuO, NO_5 + 2(CaO, NO_5) + 2CO_2.$$

Ist einmal das neutrale salpetersaure Kupferoxyd verschwunden, so bleiben dreibasisches salpetersaures Kupferoxyd und in Kohlensäure gelöster kohlensaurer Kalk in Berührung, welche die Lasur nach folgender Gleichung bilden:

$$3CuO, NO_5 + CaO, 2CO_2, HO = 3CuO, 2CO_2, HO + CaO, NO_5.$$

Kohlensaurer Kalk kann nicht durch Alkalicarbonate ersetzt werden. Mischt man z. B. dreibasisches salpetersaures Kupferoxyd mit überschüssigem doppelt-kohlensauren Natron und etwas Wasser zu einem Teig und erhitzt diesen in zugeschmolzener Röhre auf ungefähr 160°, so erhält man eine gut krystallisirte sehr schön blau gefärbte Substanz vom Ansehen der Lasur, die aber nach dem Waschen mit kaltem Wasser die Zusammensetzung $CuO, CO_2 + NaO, CO_2$

zeigte. Es ist diess das erste Beispiel eines wasserfreien und durch Wasser nicht zersetzbaren Doppelcarbonats von Kupfer.

Doppelt-kohlensaures Kali giebt gleichfalls ein krystallisirtes blaues Product, das aber durch Wasser ausserordentlich leicht zersetzt wird,

In diesem letzteren Versuche kann man statt des dreibasisch-salpetersauren Kupferoxyds auch kohlensaures anwenden, es muss nur immer das Alkalicarbonat im Ueberschuss vorhanden sein.

Versuche, die Lasur nachzubilden durch Einwirkung von Kohlensäure bei hohem Druck (10—14 Atmosphären) auf gewöhnliches kohlensaures Kupferoxyd oder auf Malachit mit oder ohne Zusatz von kohlensaurem Kalk gaben kein Resultat.

Schliesslich erwähnt der Verf., dass sein Verfahren zur Nachbildung der Lasur wesentlich verschieden ist von dem, nach welchem Becquerel vor zwei Jahren Lasur künstlich erzeugt hat.

---

6) *Wirkung verschiedener Reagentien auf Jodkalium.*

G. Ubaldini hat im Laboratorium zu Pisa unter de Luca's Leitung das Verhalten des Jodkaliums zu verschiedenen Körpern geprüft und folgende Resultate erhalten (*Compt. rend. t. XLIX, p.* 306):

Wenn man bei gewöhnlicher Temperatur an freier Luft salpetersaures Ammoniak und neutrales Jodkalium innig mischt, so färbt sich die Masse gelb und Stärkekleister wird blau, es ist also freies Jod in der Masse vorhanden. Ebenso wirkt käufliche Borsäure. Beide Körper machen beim Kochen mit concentrirter Jodkaliumlösung Jod aus dieser frei.

Mischt man trocknes salpetersaures Ammoniak oder Borsäure mit Jodkalium und erhitzt in einer verschlossenen Röhre, so entweichen violette Joddämpfe, ganz ebenso wirken schwefelsaures, oxalsaures, kohlensaures oder chlor-

wasserstoffsaures Ammoniak, Phosphorsalz, schwefelsaures, salpetersaures, phosphorsaures oder borsaures Natron, käufliches Kochsalz, Chlorkalium oder Chlorcalcium, schwefelsaures Kali, schwefelsaure Magnesia, salpetersaurer Kalk und Kieselsäure.

Die Zersetzung durch diese Substanzen tritt aber nicht immer bei derselben Temperatur ein; während z. B. die Kieselsäure dasselbe erst bei Schmelzhitze des Glases zersetzt, geben Borsäure, Kochsalz, salpetersaures Ammoniak und salpetersaures Natron schon bei schwacher Hitze mit Jodkalium violette Dämpfe.

Oxalsaures Ammoniak zerlegt das Jodür wenn es sich selbst zu zersetzen beginnt; kohlensaures Ammoniak und Chlorammonium schmelzen mit Jodkalium bei schwacher Hitze zu einer gelben Flüssigkeit zusammen, die in Berührung mit der Luft violette Dämpfe entwickelt. Phosphorsalz, salpetersaurer Kalk, Chlorcalcium, die Sulfate von Ammoniak, Magnesia und Natron, phosphorsaures und borsaures Natron zersetzen das Jodkalium in hoher Temperatur, so dass fast erst in der Rothgluth violette Dämpfe erscheinen.

Schwefelsaurer, phosphorsaurer und kohlensaurer Kalk zersetzen durch Wirkung der Wärme in der Luft das Jodkalium theilweise; Manganüberoxyd entwickelt aber schon durch blosse Wärme alles Jod daraus.

Kohlensaures und salpetersaures Kali oder Natron üben durchaus keine Wirkung auf Jodkalium aus.

Cantu hat angegeben, dass das Jodkalium in einem Strome trocknen Stickstoffs beim Erhitzen zersetzt wird, Ubaldini erhielt aber bei mehrmaliger Wiederholung des Versuchs nicht die geringste Entwickelung violetter Dämpfe.

XXVI.
Ueber die Nitrification.

Von

C. F. Schönbein.

Es wird wohl kein Chemiker in Abrede stellen, dass die Oxydationsstufen des Stickstoffs zu den wichtigsten Verbindungen der Chemie gehören und desshalb eine genaue Kenntniss ihrer Bildungsweisen höchst erwünscht sei. Der ausgedehnten Anwendung halber, welche man von der Salpetersäure und einigen ihrer Salze macht, bietet namentlich die Nitrification noch ein hohes praktisches Interesse dar, wesshalb dieselbe auch schon seit lange Gegenstand zahlreicher Untersuchungen gewesen ist. Und man darf wohl sagen, dass eine nicht kleine Zahl wichtiger hierauf sich beziehender Thatsachen ermittelt worden ist, von Priestley's und Cavendish's Zeiten an bis auf unsere Tage herab. Aber immer noch, denke ich, haben wir den merkwürdigen Vorgang der Salpeterbildung nicht vollständig erkannt und lassen daher unsere Erklärungen darüber auch noch Vieles zu wünschen übrig.

Diese Lückenhaftigkeit hat mich veranlasst, in neuester Zeit eine Reihe von Versuchen über die Nitrification anzustellen, und da ich glaube, dass die dabei gewonnenen Ergebnisse zur genauern Kenntniss dieses chemischen Vorganges Einiges beitragen dürften, so erlaube ich mir, dieselben hier vorzulegen, um so eher, als sie sich, zum Theil wenigstens, an meine bisherigen Arbeiten über den Sauerstoff eng anschliessen. Zum besseren Verständniss der von mir ermittelten neuen Thatsachen wird es zweckdienlich sein, zuerst die Mittel anzugeben, deren ich mich bei meinen Untersuchungen bedient habe, und welche es möglich gemacht, einige wichtige mit der Nitrification zusammenhängende Vorgänge kennen zu lernen.

I.

Ueber die empfindlichsten Reagentien auf die salpetrige Säure und Salpetersäure, die Nitrite und Nitrate.

Die *salpetrige Säure*, oder was man sonst so nennt, wie auch die Untersalpetersäure mit Wasser gemischt, liefert eine Flüssigkeit, welche meinen Versuchen gemäss ein oxydirendes Vermögen besitzt, viel grösser als dasjenige, das einem gleich wasserreichen Salpetersäuregemisch zukommt, so dass das letztere auf manche oxydirbaren Substanzen gar nicht mehr einwirkt, welche von Ersterem noch auf das Lebhafteste oxydirt werden. Eine Materie dieser Art ist das Jodkalium, wesshalb dasselbe auch in Verbindung mit Stärkekleister als höchst empfindliches Reagens auf NO_3 und NO_4 dienen kann.

Wasser mit einem Zehntausendstel NO_3 oder NO_4 vermischt, färbt für sich allein den Jodkaliumkleister augenblicklich blauschwarz; Wasser mit einem Hunderttausendstel Säure ebenso, bei Anwesenheit von etwas Schwefelsäure; ja SO_3-haltiges Wasser, dem nur ein Milliontel einer jener Säuren zugefügt worden, vermag den besagten Kleister, wenn auch nicht mehr augenblicklich, doch bald noch deutlich zu bläuen. Die grössere Empfindlichkeit, welche der Jodkaliumkleister bei Anwesenheit von SO_3 gegen die stark verdünnten Säuregemische zeigt, rührt ohne Zweifel davon her, dass die Schwefelsäure die Bildung von Kalinitrit verhindert und desshalb das in ihnen enthaltene oxydirende Agens gänzlich zur Zersetzung des im Kleister vorhandenen Jodkaliums dienen kann.

Salpetersäure von 1,35 und völlig frei von NO_4, auch nur mit wenigen Raumtheilen Wasser vermischt, vermag für sich allein (bei gewöhnlicher Temperatur) das Jodkalium schon nicht mehr sofort zu zersetzen und daher auch den mit diesem Salze versetzten Kleister nicht mehr zu bläuen. Die gleiche Säure, mit dem hundertfachen Volumen Wasser verdünnt, welche also für sich allein den Jodkaliumkleister noch weniger bläut, thut diess jedoch augenblicklich, wenn in das Gemisch ein Zinkstäbchen

eingeführt wird. Tausendfach verdünnte SO_3-haltige Säure bläut unter den gleichen Umständen den Kleister noch sehr rasch und selbst Wasser, das nur ein Zehntausendstel unserer Säure enthält und mit einiger Schwefelsäure versetzt ist, färbt unter Beihülfe des Zinks den Kleister ziemlich bald violett und in 1½ Stunden tiefblau, während der gleiche Kleister blos mit SO_3-haltigem Wasser vermischt, im Laufe dieser Zeit nur schwach violett gefärbt erscheint. Der Einfluss der Schwefelsäure beruht auch in dem vorliegenden Falle wohl darauf, dass sie die Bildung eines Nitrites und Nitrates verhindert und somit nach und nach alle vorhandene Salpetersäure durch das Zink auf diejenige Oxydationsstufe des Stickstoffs zurückgeführt wird, welche aus dem Jodkalium, selbst bei Anwesenheit von viel Wasser, Jod abzuscheiden vermag.

Da die obigen Angaben auf eine Säure von 1,35 sich beziehen und eine solche nur etwa 44 p.C. NO_5 enthält, so ersieht man hieraus, dass mit Hülfe unseres Reagens wenigstens noch ein Zwanzigtausendstel Salpetersäure im Wasser sich erkennen lässt. Kaum wird es der ausdrücklichen Bemerkung bedürfen, dass der bei solchen Versuchen anzuwendende Jodkaliumkleister durch verdünnte Schwefelsäure durchaus nicht gebläut werden darf.

Nitrite. Wasser, das nur ein Zehntausendstel Kalinitrites enthält und mit SO_3 schwach angesäuert ist, färbt den Jodkaliumkleister augenblicklich bis zur Undurchsichtigkeit blau; gleich gesäuertes Wasser mit einem Hunderttausendstel Nitrites thut diess in wenigen Secunden, und selbst Wasser, welches neben SO_3 nur ein Millionstel Nitrites enthält, vermag den besagten Kleister im Laufe weniger Minuten noch augenfälligst zu bläuen, aus welchen Angaben hervorgeht, dass es wohl kein anderes Reagens auf die Nitrite geben dürfte, das an Empfindlichkeit dem durch SO_3 angesäuerten Jodkaliumkleister gleich käme.

Nitrate. Das mit chemisch reinem Kalisalpeter bei gewöhnlicher Temperatur gesättigte und durch verdünnte SO_3 angesäuerte Wasser bläut den Jodkaliumkleister nicht im Mindesten, wohl aber augenblicklich und bis zur Un-

durchsichtigkeit tief beim Umrühren des Gemenges mit einem Zinkstäbchen. SO_3-haltiges Wasser mit einem Hundertstel Salpetergehaltes thut diess in wenigen Secunden, Wasser von einem Fünfhundertstel in einer halben Minute, Wasser von einem Tausendstel in einer Minute und Wasser von einem Fünftausendstel Salpetergehaltes in fünf bis sechs Minuten, natürlich immer unter Beihülfe eines Zinkstäbchens. Selbst ein Zehntausendstel Kalisalpeter lässt sich auf diese Weise im Wasser noch deutlich erkennen, und kaum ist nöthig beizufügen, dass wie dieses Salz, so auch die übrigen Nitrate sich verhalten. Selbstverständlich beruht die Wirksamkeit des Zinks auf der durch dieses Metall bewerkstelligten theilweisen Desoxydation der Salpetersäure, welche mittelst SO_3 aus den Nitraten in Freiheit gesetzt wird. In einem folgenden Abschnitte wird gezeigt werden, dass sich noch viel kleinere Mengen eines Nitrates im Wasser sicher nachweisen lassen.

II.
Ueber das Verhalten der drei Modificationen des Sauerstoffs zu den Nitriten.

Ozonisirter Sauerstoff (⊖). Wird eine verdünnte wässrige Lösung des Kalinitrites mit ozonisirtem Sauerstoff in Berührung gesetzt, so verschwindet Letzterer ziemlich rasch und verwandelt sich das salpetrigsaure Salz in Nitrat, was daran leicht erkannt wird, dass die besagte Lösung den durch SO_3 angesäuerten Jodkaliumkleister nicht mehr zu bläuen vermag. Die gleiche Lösung durch Eindampfen auf ein kleineres Volumen gebracht, färbt den angesäuerten Kleister tiefblau, falls man dieses Gemenge mit einem Zinkstäbchen umrührt, welche Reaction obigen Angaben gemäss die Anwesenheit eines Nitrates anzeigt.

Um von dieser oxydirenden Wirkung des ozonisirten Sauerstoffs sich möglichst rasch und bequem zu überzeugen, hänge man einen Streifen Filtrirpapier, getränkt mit einer Nitritlösung, die nur ein Hundertel Salzes enthält, in ozonisirter Luft auf. Ist diese so stark mit Ozon

beladen, dass darin ein feuchter Streifen Jodkaliumstärkepapier augenblicklich sich schwarzblau färbt, so wird das nitrithaltige Papier, nachdem es nur 10—15 Minuten in der Ozonatmosphäre verweilt hat, den mit SO_3 angesäuerten Jodkaliumkleister nicht mehr bläuen, was zur Genüge beweist, dass in dem Papier auch keine Spur Nitrites mehr enthalten, d. h. dieses Salz vollkommen in Nitrat verwandelt worden ist.

Positiv-activer Sauerstoff (⊕). Meinen neuesten Versuchen gemäss ist eine merkliche Menge freien positiv-activen Sauerstoffs im Wölsendorfer Flussspath enthalten, und ich habe mich desshalb dieses merkwürdigen Minerals zunächst bedient, um das Verhalten des Antozons gegen die Nitrite kennen zu lernen.

Wird eine verhältnissmässig sehr kleine Menge einer stark verdünnten Kalinitritlösung, die aber den SO_3-haltigen Jodkaliumkleister noch tief zu bläuen vermag, mit dem genannten Flussspathe ziemlich lange zusammen gerieben, so enthält die abfiltrirte Flüssigkeit immer noch Nitrit, wie man sich hiervon mittelst des angesäuerten Kleisters leicht überzeugen kann, und diess ist selbst dann noch der Fall, wenn die gleiche Nitritlösung wiederholt mit neuen Portionen des Minerals in der besagten Weise behandelt wird. Diese Lösung enthält nun aber nachweisbare Mengen Wasserstoffsuperoxyds, d. h. verhält sich wie reines mit dem Spathe zusammen geriebenes Wasser, welche Thatsache beweist, dass das ⊕ des Minerals, trotz der Anwesenheit des Nitrites, auf das vorhandene Wasser sich wirft und jenes Salz unoxydirt lässt. Eben so wenig wird das gelöste salpetrigsaure Kali durch den mittelst concentrirter Schwefelsäure aus dem Baryumsuperoxyd entbundenen Sauerstoff in Nitrat verwandelt, unter welchen Umständen ebenfalls Wasserstoffsuperoxyd entsteht. Ich glaube daher aus diesen Thatsachen den Schluss ziehen zu dürfen, dass der freie positiv-active Sauerstoff als solcher gegen die Nitrite gleichgültig sich verhalte.

Gewöhnlicher Sauerstoff (O). So weit meine Versuche bis jetzt gehen, berechtigen sie zu der Annahme, dass der gewöhnliche Sauerstoff als solcher die Nitrite nicht

in Nitrate überzuführen vermöge. In einer geräumigen O-haltigen Flasche befinden sich schon seit einigen Monaten 50 Grm. einer wässrigen Kalinitritlösung, die nur ein Tausendstel Salzes enthält, und obwohl dieselbe täglich zu wiederholten Malen mit dem überstehenden O lebhaft zusammen geschüttelt wird, so besitzt sie doch immer noch das Vermögen, den angesäuerten Jodkaliumkleister auf das Tiefste zu bläuen.

Streifen ungeleimten Papiers mit der gleichen Nitritlösung getränkt und getrocknet, hängen ebenfalls schon Monate lang in gewöhnlichem Sauerstoff, enthalten aber immer noch Nitrit. Wenn nun diese so kleine Menge Nitrites in Monaten nicht in Nitrat übergeführt wurde, so ist wenig Wahrscheinlichkeit vorhanden, dass diess in den nächsten Monaten geschehen, d. h. der gewöhnliche Sauerstoff überhaupt sowohl auf gelöste als feste Nitrite eine oxydirende Wirkung hervorbringen werde.

Wird dagegen ein solches Papier der Einwirkung der frei strömenden atmosphärischen Luft ausgesetzt, so verwandelt sich allerdings das im Streifen enthaltene Nitrit in Nitrat, wie ich mich hiervon durch zahlreiche Versuche zur Genüge überzeugt habe, während diese Umwandlung in eingeschlossener Luft durchaus nicht stattfindet.

Die unter den erwähnten Umständen stattfindende Ueberführung eines Nitrites in Nitrat schreibe ich ohne Bedenken dem atmosphärischen Ozon zu, welches selbstverständlich auf das Nitritsalz wie der künstlich ozonisirte Sauerstoff einwirkt. Ist auch die absolute Menge des jeweilen in der Atmosphäre vorhandenen Ozons nur eine äusserst kleine, selbst wenn sie hiervon das Maximum enthält, so muss doch bei dem fortwährend um das nitrithaltige Papier stattfindenden Wechsel einer solchen Luft deren oxydirender Einfluss auf das salpetrigsaure Salz mit der Zeit sich bemerklich machen, wie wir diess auch an dem Jodkaliumstärkepapier sehen, welches in eingeschlossener Luft niemals, wohl aber in reiner und frei strömender sich bläut. In kalten Wintertagen ist bekanntlich die Luft nicht selten so ozonreich, dass das ihr ausgesetzte Jodkaliumstärkepapier (bei einiger Luftbewegung) schon

im Laufe weniger Stunden tief gebläut wird. In solcher Luft habe ich verflossenen Winter zahlreiche vergleichende Versuche mit kalinitrit- und jodkaliumstärkehaltigen Papierstreifen angestellt und immer gefunden, dass die Schnelligkeit der Bläuung der letzteren gleichen Schritt halte mit der Raschheit der Umwandlung des am Papiere haftenden Nitrites in Nitrat, welches Zusammengehen beider Wirkungen für mich keinen Zweifel darüber übrig lässt, dass sie eine gemeinschaftliche Ursache haben, d. h. die eine und andere Wirkung durch das atmosphärische Ozon hervorgebracht werde.

Besagte Versuche wurden so angestellt, dass ich in eine geräumige lufthaltige Flasche die eine Hälfte eines jodkaliumstärkehaltigen Papierstreifens steckte, die andere Hälfte in die freie Luft ragen liess und das Gefäss dicht verschlossen hielt. In einer anderen gleich beschaffenen Flasche wurde ein nitrithaltiger Papierstreifen aufgehangen und dessen freie Hälfte der gleichen Luft ausgesetzt, welche das Jodkaliumstärkepapier umströmte. Natürlich blieben die eingeschlossenen Hälften völlig unverändert, während die freien Enden die vorhin erwähnten Veränderungen erlitten, rascher oder langsamer, je nach der Beschaffenheit der Atmosphäre. Bläuete sich das Jodkaliumstärkepapier verhältnissmässig rasch, so dass dasselbe schon nach wenigen Stunden ziemlich tief gefärbt erschien, so war das Nitrit nach vierundzwanzigstündiger Aussetzung völlig verschwunden, falls der Papierstreifen mit einer Lösung getränkt worden, die nur ein Tausendstel Nitrites enthielt. Bei langsamerer Bläuung des Ozonpapiers bedurfte auch das andere Papier einer längeren Einwirkung der freien Luft, damit das darin enthaltene Nitritsalz völlig in Nitrat verwandelt wurde.

Dass dem atmosphärischen Ozon auch noch anderweitige Oxydationswirkungen zuzuschreiben seien, ist kaum zu bezweifeln, für gewiss darf aber angenommen werden, dass Nitrite, mögen sie künstlich oder anderartig gebildet worden sein, in der freien Luft nicht bestehen können, ohne allmählich in Nitrate verwandelt zu werden; eine Thatsache, welche für die Theorie der Nitrification

nicht ohne Bedeutung ist und desshalb die Beachtung der Chemiker verdient.

Gebundener ozonisirter Sauerstoff. Dass unter geeigneten Umständen gleich dem freien auch der gebundene ozonisirte Sauerstoff NO_3 in NO_5 überzuführen vermag, werden die nachstehenden Angaben zeigen. Die Superoxyde des Mangans und des Bleis (für mich $MnO + \ominus$ und $PbO + \ominus$) lassen zwar selbst in der Siedhitze das gelöste Kalinitrit unverändert, säuert man aber die Salzlösung mit verdünnter NO_5 u. s. w. an, so wird die Säure des Nitrites zu NO_5 oxydirt unter Bildung von Manganoxydul- oder Bleioxydnitrat. Das Silbersuperoxyd wird bekanntlich von der kalten Salpetersäure anfänglich als solches aufgenommen, indem sie sich tiefbraun färbt; tröpfelt man zu einer solchen Lösung gelöstes Kalinitrit, so entfärbt sie sich rasch unter Bildung von Silberoxyd- und Kalinitrat, wobei das NO_3 des Nitrites zu NO_5 oxydirt wird. Gelöste Uebermangansäure ($Mn_2O_2 + 5\ominus$) oder die Lösung ihres Kalisalzes verhält sich gegen eine Nitritlösung ebenfalls gleichgültig, wird aber das Gemisch mit verdünnter Salpetersäure versetzt, so tritt selbst bei gewöhnlicher Temperatur Entfärbung der Uebermangansäure und des Permanganates ein unter Bildung von Manganoxydul- und Kalinitrat. Wie man sieht, gehören alle die genannten Superoxyde u. s. w. zu der Gruppe der Sauerstoffverbindungen, welche durch das Wasserstoffsuperoxyd desoxydirt werden oder zu den Ozoniden zu zählen sind.

Gebundener positiv-activer Sauerstoff. Wenn obigen Angaben gemäss selbst das freie $\oplus$ es nicht vermag, als solches die Nitrite zu Nitraten zu oxydiren, so ist es wenig wahrscheinlich, dass das gebundene $\oplus$ eine solche Wirkung hervorbringe.

Bekanntlich ist für mich das Wasserstoffsuperoxyd $HO + \oplus$, und meine früheren Versuche schon haben gezeigt, dass diese Sauerstoffverbindung trotz ihres Rufes, ein eminent oxydirendes Agens zu sein, dennoch mit manchen höchst oxydirbaren Materien, z. B. mit Aether, Pyrogallussäure u. s. w. in Berührung stehen kann, ohne auf dieselben merklich oxydirend einzuwirken. Ich finde

nun, dass HO_2 auch gegen die alkalischen Nitrite chemisch gleichgültig sich verhält, wie daraus hervorgeht, dass in einem Gemisch von HO_2 und einer verdünnten Nitritlösung selbst nach wochenlangem Zusammenstehen doch immer noch die beiden Verbindungen sich nachweisen lassen. Besagtes Gemisch mit einigen Tropfen verdünnter SO_3-haltiger Chromsäurelösung vermischt, färbt den damit geschüttelten Aether lasurblau, welche Reaction die Anwesenheit von HO_2 darthut, wie das gleiche Gemisch auch den angesäuerten Jodkaliumkleister auf das Tiefste bläut, welche Wirkung das Vorhandensein eines Nitrites beurkundet. Anders verhält sich HO_2 unter Mitwirkung des Platinmohrs. Ist eine hinreichende Menge Wasserstoffsuperoxyds zur Nitritlösung gefügt worden, und wird ein solches Gemisch mit dem besagten Metallpulver geschüttelt, so entwickelt sich hierbei allerdings eine merkliche Menge gewöhnlichen Sauerstoffgases, es wird aber auch gleichzeitig das vorhandene salpetrigsaure Salz in Nitrat verwandelt, wie daraus abzunehmen ist, dass die Flüssigkeit den mit SO_3 angesäuerten Jodkaliumkleister nun nicht mehr zu bläuen vermag.

Die unter diesen Umständen bewerkstelligte Umwandlung eines Nitrites in Nitrat zeigt, dass unter dem Berührungseinflusse des Platins der positiv-active Sauerstoff gegen gelöste Nitrite gerade so wie der negativ-active Sauerstoff sich verhält, wesshalb ich auch diese Thatsache als einen weiteren Beweis für die Richtigkeit meiner alten Annahme betrachte, gemäss welcher dem Platin das merkwürdige Vermögen zukommt, das $\oplus$ des Wasserstoffsuperoxyds in $\ominus$ umzukehren. Nach meiner Annahme befindet sich das zweite Sauerstoffäquivalent des Baryumsuperoxyds im positiv-activen Zustande, und wenn nun $\oplus$ als solches NO_3 nicht zu Salpetersäure zu oxydiren vermag, so sollte sich auch $BaO + \oplus$, mit einer Nitritlösung und verdünnter Salpetersäure u. s. w. zusammengebracht, anders verhalten, als diess $MnO + \ominus$, $PbO + \ominus$ u. s. w. unter den gleichen Umständen thun. Die Erfahrung lehrt nun, dass dem auch so ist. Trägt man in ein Gemisch verdünnter Salpetersäure und Nitritlösung Baryumsuperoxyd ein, so

[redacted]

bildet sich Wasserstoffsuperoxyd und bleibt das vorhandene salpetrigsaure Salz unverändert, wie aus folgenden Thatsachen erhellt. Aether, mit diesem Gemische geschüttelt, wird durch Chromsäurelösung lasurblau gefärbt, was beweist, dass er HO_2 enthält, und es vermag die mit Aether geschüttelte Flüssigkeit den angesäuerten Jodkaliumkleister noch auf das Tiefste zu bläuen, woraus die Anwesenheit eines Nitrites hervorgeht. Wie sich BaO_2 verhält, so auch die Superoxyde des Kaliums und Natriums, d. h. diejenigen Sauerstoffverbindungen, welche ich Antozonide nenne. Es wird wohl kaum nöthig sein, hier ausdrücklich zu bemerken, dass ich das erwähnte so ungleiche Verhalten verschiedener Superoxyde gegen NO_3 als einen weiteren Beweis für die Richtigkeit meiner Annahme betrachte, gemäss welcher der in ihnen enthaltene Sauerstoff in verschiedenen Zuständen sich befindet.

III.

Ueber die Umwandlung der alkalischen Nitrate in Nitrite.

Schon längst weiss man, dass die alkalischen Nitrate bei höherer Temperatur unter Sauerstoffverlust in Nitrite übergeführt werden; unbekannt ist aber meines Wissens bis jetzt die Thatsache gewesen, dass die gleichen salpetersauren Salze auch auf nassem Wege und selbst bei gewöhnlicher Temperatur in Nitrite umgewandelt werden können, unter welchen das Ammoniaknitrat sich ganz besonders auszeichnet.

Rührt man die kalte Lösung dieses Salzes nur wenige Augenblicke mit einem Cadmiumstäbchen um, so hat sie bereits das Vermögen erlangt, SO_3-haltigen Jodkaliumkleister auf das Tiefste zu bläuen, und setzt man das Umrühren einige Minuten lang fort, so fällt HS aus der Flüssigkeit schon merkliche Mengen Schwefelcadmium und Kali- oder Natronlösung Cadmiumoxydhydrat, wie dieselbe auch den widrigen Geschmack der Cadmiumsalze zeigt und das Curcumapapier bräunt. Hat man zertheiltes Cadmium einige Tage lang auf die Nitratlösung einwirken lassen, und wird Letzteres nun bei mässiger Temperatur

zur Trockniss abgedampft, so entbindet sich während dieses Vorganges Ammoniak unter reichlicher Ausscheidung von Cadmiumoxydhydrat, und zieht man den erhaltenen Rückstand mit Wasser aus, so wird eine Lösung erhalten, die von dem genannten Oxyd abfiltrirt und langsam eingedampft ein farbloses Salz zurücklässt, welches höchst widrig schmeckt, in Wasser sich löst, mit HS Schwefelcadmium erzeugt, beim Zufügen von Kalilösung einen Niederschlag von Cadmiumoxydhydrat giebt und dessen verdünnteste Lösung den durch SO_3 angesäuerten Jodkaliumkleister auf das Tiefste bläut. Beim Uebergiessen des Salzes mit concentrirter Schwefelsäure findet ein heftiges Aufbrausen statt und entwickeln sich dicke Dämpfe von Untersalpetersäure. Alle diese Reactionen lassen keinen Zweifel darüber walten, dass dieses Salz salpetrigsaures Cadmiumoxyd sei, und zeigen somit, dass das Cadmium dem Ammoniaknitrate Sauerstoff entzieht und ein Theil des hierdurch gebildeten Metalloxyds mit NO_3, ein anderer Theil mit Ammoniak zu löslichen Verbindungen zusammentritt.

Aehnlich dem Cadmium, nur etwas langsamer, wirkt das Zink auf gelöstes salpetersaures Ammoniumoxyd ein, wie schon daraus erhellt, dass die mit einem reinen Zinkstäbchen einige Minuten lang umgerührte Salzlösung den SO_3-haltigen Jodkaliumkleister auf das Tiefste bläut. Um diese reducirende Wirkung des Metalles in augenfälligster Weise hervorzubringen, übergiesse man amalgamirte Zinkspähne mit einer etwas concentrirten Lösung unseres Nitrates und lasse bei gewöhnlicher Temperatur das Ganze einige Tage lang unter jeweiligem Schütteln zusammen stehen. Während dieser Zeit bildet sich eine reichliche Menge Zinkoxyds und zeigt sich im verschlossenen Gefäss ein deutlicher Ammoniakgeruch, wie auch die vom Amalgam abgegossene Flüssigkeit das Curcumapapier stark bräunt. Kaum brauche ich zu sagen, dass dieselbe den angesäuerten Jodkaliumkleister auf das Stärkste bläut, welche Reaction die Anwesenheit eines Nitrites sicher genug anzeigt. Die vom Amalgam abfiltrirte Flüssigkeit

entbindet beim Abdampfen fortwährend Ammoniak, unter Ausscheidung von Zinkoxyd.

Bei der sonstigen zwischen Zink und Cadmium bestehenden Aehnlichkeit sollte man vermuthen, dass auch bei der Einwirkung des ersteren Metalles auf das gelöste Nitrat Zinknitrit entstehen würde, was aber nicht der Fall ist; ich wenigstens habe bis jetzt dieses Salz noch nicht auffinden können, und es rühren die Nitritreactionen der mit dem Zinkamalgam behandelten Nitratlösung von salpetrigsaurem Ammoniak her.

Auch die übrigen in Wasser gelösten alkalischen Nitrate werden schon bei gewöhnlicher Temperatur durch Cadmium und Zink unter Bildung der Oxyde dieser Metalle zu Nitriten reducirt. Lässt man die Lösungen salpetersauren Kalis, Natrons, Lithions, Baryts, Strontians, Kalks und der Bittererde in Probegläschen mit Cadmium- oder Zinkstäbchen einige Zeit zusammen stehen, so werden sie alle den angesäuerten Jodkaliumkleister auf das Tiefste bläuen, wie überhaupt alle Nitritreactionen hervorbringen.

Selbstverständlich erfolgt diese Reduction der Nitrate zu Nitriten bei erhöhter Temperatur rascher als bei gewöhnlicher. Lässt man gelösten Kalisalpeter mit amalgamirten Zinkspähnen unter jeweiliger Ergänzung des verdampften Wassers einige Stunden zusammen sieden, so wird derselbe zum grössten Theil in Nitrit verwandelt sein, wie daraus erhellt, dass er mit Silberlösung einen reichlichen Niederschlag salpetrigsauren Silberoxyds liefert.

Was die reducirende Wirksamkeit der übrigen Metalle betrifft, so habe ich bis jetzt nur das Blei, Kalium und Natrium näher darauf geprüft und gefunden, dass auch sie die Nitrate in Nitrite überzuführen vermögen. Lässt man ein Bleistäbchen mit gelöstem Ammoniaknitrat einige Zeit in Berührung stehen, so zeigt die Flüssigkeit das Vermögen, den angesäuerten Jodkaliumkleister zu bläuen, und wirft man auf eine Salpeterlösung Stückchen von Kalium oder Natrium, so wird während der Oxydation dieser Metalle ebenfalls Nitrit gebildet. Am Eisen, Zinn und Alu-

minium habe ich keine solche reducirende Wirksamkeit wahrnehmen können.

Dass auch die gelösten Nitrate noch anderer als der alkalischen Oxyde, z. B. diejenigen des Zinks und Cadmiums, durch diese Metalle in Nitrite verwandelt werden, bedarf kaum ausdrücklicher Erwähnung, und eben so wenig die Thatsache, dass diese Reductionen, alles Uebrige sonst gleich, noch rascher als diejenige der alkalischen Nitrate erfolgen. Die Lösung des salpetersauren Zinks z. B. braucht nur einige Secunden mit einem Stäbchen dieses Metalles umgerührt zu werden, um schon die Nitritreaction in augenfälligster Weise hervorzubringen, und wie man leicht einsieht, ist eine Folge hiervon, dass bei der Einwirkung des Zinks oder Cadmiums auf die Salpetersäure neben den Nitraten auch noch Nitrite entstehen, falls nämlich die Metalle bei dieser Reaction im Ueberschuss vorhanden sind.

Bei dieser Gelegenheit darf ich nicht unerwähnt lassen dass mit Hülfe des Zinks oder Cadmiums die kleinsten Mengen eines Nitrates in Wasser nachgewiesen werden können, dadurch nämlich, dass ein solches Salz mittelst der genannten Metalle zu Nitrit reducirt wird. Enthält ein Wasser auch nur ein Tausendstel Procent oder noch weniger irgend eines Nitrates und schüttelt man ein solches Wasser einige Minuten lang mit einer gehörigen Menge amalgamirter Zinkspähne zusammen, so wird dasselbe den SO_2-haltigen Jodkaliumkleister schon merklich stark bläuen. Aufkochen des Wassers mit dem Amalgam führt noch rascher zum Ziel.

Das Wasser meines Laboratoriums wird aus den eine halbe Stunde von der Stadt entfernten Bergen hergeleitet, enthält die gewöhnlichen Bestandtheile der aus Kalkgebirgen entspringenden Quellen und hat bis jetzt für nitratfrei gegolten. Schüttle ich nun eine verhältnissmässig kleine Menge desselben nur fünf Minuten lang mit Zinkamalgam zusammen, so wird es schon den angesäuerten Jodkaliumkleister merklich stark bläuen, welche Reaction selbstverständlich von dem Nitrit herrührt, welches durch die reducirende Wirkung des Zinks aus dem im Wasser

enthaltenen Nitrat entsteht. Ich zweifle keinen Augenblick, dass bei Anwendung des erwähnten Verfahrens in einer grossen Anzahl von Quellen, wo nicht in allen, Nitrate sich werden auffinden lassen, in welchem bis jetzt keine solche vermuthet worden sind, wesshalb dasselbe die Beachtung der analytischen Chemiker wohl verdienen dürfte. Mir wenigstens ist kein anderes Mittel bekannt, durch welches so kleine Mengen eines Nitrates mit gleicher Leichtigkeit sich entdecken lassen.

Zu seiner Zeit ist von mir gezeigt worden, dass beim Schütteln des Zinkamalgams u. s. w. mit Wasser und gewöhnlichem Sauerstoff neben Zinkoxyd auch Wasserstoffsuperoxyd gebildet werde. Ich finde nun, dass die Anwesenheit eines Nitrates im Wasser die Bildung von HO_2 nicht verhindert und somit gleichzeitig und neben einander Oxydations- und Reductionsvorgänge stattfinden. Wasser wird zu Wasserstoffsuperoxyd oxydirt und Nitrat zu Nitrit reducirt, wie schon daraus erhellt, dass das mit gewöhnlichem Sauerstoff und Zinkamalgam nur kurze Zeit zusammen geschüttelte nitrathaltige Wasser den reinen Jodkaliumkleister beim Zufügen einiger Tropfen verdünnter Eisenvitriollösung aufs Tiefste bläut, und dasselbe Wasser mit dem besagten Kleister vermischt, unter Mithülfe verdünnter Schwefelsäure die gleiche Reaction hervorbringt. Dass Wasserstoffsuperoxyd neben Nitrit sich bildet, kann nicht mehr auffallend erscheinen, nachdem ich weiter oben der Thatsache erwähnt habe, dass HO_2 gegen die gelösten Nitrite chemisch gleichgültig sich verhalte.

Aber nicht nur metallische Substanzen vermögen die gelösten Nitrate in Nitrite zu verwandeln, es kann diese Reduction auch durch nichtmetallische Materien bewerkstelligt werden und namentlich durch den Wasserstoff im nascirenden Zustande. Auch hiervon in einfachster Weise sich zu überzeugen, stelle man eine mit Kalisalpeterlösung gefüllte und unten mit Blase verschlossene Röhre in ein Becherglas, das SO_3-haltiges Wasser oder ebenfalls gelösten Salpeter enthält, und führe in die Röhre die negative — in das äussere Gefäss die positive Elektrode einer

Säule ein. Ist der Strom derselben auch nur kurze Zeit durch diese Flüssigkeiten gegangen, so besitzt die mit der negativen Elektrode in Berührung gestandene Nitratlösung die Fähigkeit, den angesäuerten Jodkaliumkleister bis zur Undurchsichkeit tief zu bläuen, woraus erhellt, dass der elektrolytisch ausgeschiedene Wasserstoff das Kalinitrat mit Leichtigkeit zu Nitrit reducirt. Selbstverständlich verhalten sich die übrigen Nitrate in gleicher Weise, und bemerken will ich noch, dass selbst der luftförmige Wasserstoff, obwohl ungleich langsamer, diese Reduction zu bewerkstelligen vermag, wie daraus abzunehmen, dass Salpeterlösung, längere Zeit mit dem erwähnten Gas in Berührung gestanden, den SO_3-haltigen Jodkaliumkleister merklich stark bläut, was bekanntlich die reine Nitratlösung nicht thut.

Mir vorbehaltend, später mit grösserer Einlässlichkeit auf den Gegenstand zurückzukommen, will ich hier nur beiläufig bemerken, dass eine nicht kleine Zahl organischer Substanzen die gelösten alkalischen Nitrate zu Nitriten reduciren und in diesem Falle sämmtliche pflanzlichen und thierischen Albuminate, Leim und die meisten Kohlenhydrate sind, unter welchen namentlich die Stärke, der Milch- und Stärkezucker sich auszeichnen, während der Rohrzucker so gut als unthätig sich verhält. Um sich von der Richtigkeit dieser Angaben zu überzeugen, braucht man nur die genannten Substanzen mit gelöstem Kalisalpeter zusammenzubringen und das Gemenge bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst zu überlassen, und man wird finden, dass nach Tagen oder Wochen eine so beschaffene Nitratlösung den angesäuerten Jodkaliumkleister auf das Tiefste bläut und die anderweitigen Nitritreactionen hervorbringt. Am besten eignen sich zu diesen Versuchen der Leim und die Stärke.

Mit dieser reducirenden Wirksamkeit der Stärke hängt eine von mir häufig beobachtete und für mich lange unerklärbar gebliebene Erscheinung zusammen. Verdünnter jodkaliumhaltiger Kleister mit vollkommen reinem Wasser dargestellt, wird durch verdünnte Schwefelsäure durchaus nicht gebläut werden, wie alt er auch sein mag. Bediene

ich mich aber zur Bereitung dieses Reagens meines Brunnenwassers, so bläut sich ein solcher Kleister oft schon nach einem Tage, manchmal erst später, bei seiner Vermischung mit verdünnter Salpetersäure. So lange ich nicht wusste, dass besagtes Brunnenwasser kleine Mengen eines Nitrates enthalte und die Stärke allmählich reducirend auf dieses Salz einwirke, war es unmöglich, von erwähnter Bläuung mir Rechenschaft zu geben. Da in vielen Fällen der Jodkaliumkleister ein so wichtiges Prüfungsmittel ist, so ergiebt sich aus dem Gesagten, dass derselbe immer mit reinstem Wasser zu bereiten ist, wenn seine Reactionen nicht zu irrigen Schlüssen führen sollen.

Aus voranstehenden Angaben geht hervor, dass wie die alkalischen Nitrite leicht in Nitrate, ebenso diese Salze in Nitrite sich überführen lassen, die Einen dadurch, dass man ihnen verbindungsfähigen Sauerstoff zuführt, die Anderen, dass man ihnen dieses Element wieder entzieht, was deutlich genug zeigt, dass zwei Sauerstoffäquivalente der alkalischen Nitrate in einem Zustande sich befinden, verschieden von demjenigen, in welchem der Rest des Sauerstoffgehaltes dieser Salze darin existirt.

IV.

Ueber das Verhalten des Sauerstoffs zum Ammoniak unter dem Berührungseinflusse der Oxyde des Kupfers und des Nickels.

Der gewöhnliche Sauerstoff verhält sich bei gewöhnlichen Temperatur völlig gleichgültig gegen das Ammoniak, während unter den gleichen Umständen der ozonisirte Sauerstoff nicht nur auf den Wasserstoff, sondern auch den Stickstoff der besagten Verbindung oxydirend einwirkt und mit demselben Salpetersäure bildet, woher es kommt, dass Ozon mit wässrigem Ammoniak Ammoniaknitrat liefert.

Meinen früheren Versuchen gemäss wird unter dem Einflusse des Platinmohrs auch der gewöhnliche Sauerstoff befähigt, die Elemente des Ammoniaks schon in der Kälte zu oxydiren und mit dessen Stickstoff salpetrige Säure zu

erzeugen, wie ich auch vor einigen Jahren zeigte, dass fein zertheiltes Kupfer in einem noch höheren Grade das Vermögen besitze, schon bei gewöhnlicher Temperatur O zur Oxydation des Ammoniaks, d. h. zur Bildung der letztgenannten Säure anzuregen (man sehe hierüber die Verhandlungen der naturforschenden Gesellschaft von Basel, I. Vol. p. 482. 1857; dies. Journ. LXX, 129). Aus nachstehenden Angaben wird erhellen, dass die beiden Oxyde des Kupfers wie das Metall selbst sich verhalten, d. h. auch sie es vermögen, den gewöhnlichen Sauerstoff gegenüber dem Ammoniak thätig zu machen.

Kupferoxydul. Schon längst weiss man, dass das Kupferoxydul in kaustischem Ammoniak sich löse und diese Flüssigkeit, mit gewöhnlichem Sauerstoff zusammengebracht, sich rasch bläue, welche Farbenveränderung man natürlich der Oxydation des gelösten Oxyduls zu Oxyd zuschrieb, und wesshalb die unter diesen Umständen erhaltene blaue Flüssigkeit als eine Lösung von Kupferoxydammoniak angesehen wurde.

Berzelius schon erwähnt, dass abgeschlossen von der Luft das reine Kupferoxyd in kaustischem Ammoniak unlöslich sei, beim Zufügen eines Ammoniaksalzes aber sofort eine tiefblaue Flüssigkeit entstehe, aus welcher Thatsache der schwedische Chemiker den Schluss zog, dass das, was man bis dahin als gelöstes Kupferoxydammoniak betrachtet hatte, Auflösungen basischer Kupferdoppelsalze in Ammoniak seien.

Giebt es aber nach dieser Annahme kein Kupferoxydammoniak, so kann diese Verbindung auch nicht aus dem gelösten Kupferoxydulammoniak und reinem Sauerstoff entstehen. Da jedoch die Erfahrung lehrt, dass das Kupferoxydulammoniak in Berührung mit reinstem O sehr rasch tief lasurblau sich färbt, so fragt es sich, welcher Kupferverbindung die besagte Flüssigkeit ihre blaue Färbung verdanke. Die Sache verhält sich einfach so: während der Umwandlung des Kupferoxyduls in Oxyd wird auch ein Theil des Ammoniaks zu Wasser und salpetriger Säure oxydirt, welche letztere mit anderem Ammoniak und dem

gebildeten Kupferoxyd zu einem in kaustischem Ammoniak löslichen Doppelsalze sich verbindet.

Ehe ich über diese Nitritbildung Näheres angebe, bringe ich in Erinnerung, dass nach meinen Erfahrungen es kein empfindlicheres Reagens auf die salpetrigsauren Salze giebt, als den mit verdünnter SO_3 angesäuerten Jodkaliumkleister, welcher durch die Nitrite augenblicklich auf das Tiefste gebläut wird, auch wenn sie nur spurweise vorhanden sind.

Ich füge noch bei, dass zu den sehr empfindlichen Reagentien auf die Nitrite auch die wässrige Uebermangansäure oder die Lösung ihres Kalisalzes gehört. Für sich allein wirken zwar diese Substanzen nicht auf einander ein, wohl aber augenblicklich bei Anwesenheit einer freien Säure, z. B. von SO_3, unter welchen Umständen die Uebermangansäure entfärbt, d. h. zu Manganoxydul reducirt und NO_3 zu NO_5 oxydirt wird. Selbst sehr kleine Mengen eines Nitrites in einer mit SO_3 angesäuerten Lösung enthalten, lassen sich noch an der sofort eintretenden Entfärbung der gelösten Uebermangansäure erkennen.

Schüttelt man in einer litergrossen O-haltigen Flasche einige Gramme fein geriebenen Kupferoxyduls mit 30 bis 40 Grm. kaustischen Ammoniaks zusammen, so färbt sich die Flüssigkeit rasch blau und hat die Einwirkung der erwähnten Substanzen auf einander nur wenige Minuten gedauert, so lässt sich mit Hülfe unseres Reagens schon das Vorhandensein eines Nitrites nachweisen: die blaue Flüssigkeit nämlich, mit verdünnter SO_3 übersäuert, bläut den zugefügten Jodkaliumkleister merklich stark.

Lässt man unter jeweiligem Schütteln die genannten Materien einige Tage lang auf einander einwirken und erhitzt man dann die bis zur Undurchsichtigkeit tief gebläute Flüssigkeit mit einigem Kali oder Natron so lange, bis alles Ammoniak verflüchtigt ist, so liefert die durch Filtration vom ausgeschiedenen Kupferoxyd getrennte farblose und bis zur Trockniss abgedampfte Flüssigkeit einen Rückstand, welcher folgende Reactionen zeigt:

1) Mit Kohlenpulver vermengt und erhitzt verpufft er

2) Mit Schwefelsäure übergossen entbindet er rothbraune Dämpfe, welche Untersalpetersäure sind.

3) Gelöst in Wasser und durch SO_3 übersäuert, entfärbt er zugefügte Uebermangansäure- oder Kalipermanganatlösung augenblicklich.

4) Seine wässrige und durch SO_3 übersäuerte Lösung zerstört rasch und reichlichst die Indigotinctur.

5) Die gleiche angesäuerte Lösung bläut augenblicklich den Jodkaliumkleister auf das Allertiefste.

6) Die gleiche Lösung vermischt mit einer Eisenoxydullösung färbt sich sofort tiefbraun.

Diese Reactionen lassen nicht im mindesten daran zweifeln, dass unser Rückstand ein salpetrigsaures Salz enthalte, und beweisen somit auch, dass unter dem Einflusse des Kupferoxyduls der neutrale Sauerstoff bestimmt wird, schon bei gewöhnlicher Temperatur die Elemente des Ammoniaks zu Wasser und salpetriger Säure zu oxydiren, oder was dasselbe besagt, dass bei der Einwirkung des gewöhnlichen Sauerstoffs auf das in Ammoniak gelöste Kupferoxydul salpetrigsaures Kupferoxydammoniak entstehe.

Leicht kann man sich von der unter den erwähnten Umständen erfolgten Nitritbildung auf folgende Weise überzeugen.

Man feuchte Kupferoxydul mit kaustischem Ammoniak auf einem Uhrschälchen an und bedecke letzteres mit einem anderen gleichen Schälchen, dessen concave und nach unten gerichtete Seite vorher mit Wasser benetzt worden. Hat man das obere Schälchen auf dem unteren nur 10—12 Minuten liegen lassen, so enthält jenes auf seiner befeuchteten Seite schon so viel Ammoniaknitrit, dass einige darauf gebrachte Tropfen verdünnten Jodkaliumkleisters beim Zufügen verdünnter SO_3 augenblicklich auf das Tiefste gebläut werden.

Noch einfacher ist folgendes Verfahren, welches desshalb auch zu einem Collegienversuch benutzt werden kann. Man benetze einige Grammen Kupferoxyduls mit kaustischem Ammoniak in einem O-haltigen kleinen Fläschchen, hänge darin einen mit Wasser befeuchteten

Streifen Ozonpapiers auf und verschliesse das Gefäss. Unter diesen Umständen wird der Papierstreifen schon nach 8—10 Minuten mit so viel Ammoniaknitrit behaftet sein, dass er, in stark mit Wasser verdünnte SO_2 getaucht, sofort auf das Tiefste sich bläut.

Befeuchtet man grössere Mengen Kupferoxydul mit starkem kaustischen Ammoniak in einem O-haltigen Gefässe, so tritt eine schwache Erwärmung des Gemenges ein und kommen weissliche Nebel zum Vorschein, welche von verflüchtigtem Ammoniaknitrit herrühren, wie man sich hiervon leicht dadurch überzeugt, dass ein vorher mit verdünnter SO_2 getränkter Streifen Ozonpapiers in einer solchen Flasche sofort sich bläut.

Kupferoxyd. Wie wohl bekannt, nimmt kaustisches Ammoniak bei vollkommenem Ausschluss von O oder atmosphärischer Luft kein Kupferoxyd auf, wie lange auch beide Materien mit einander in Berührung stehen mögen. Anders verhält sich die Sache bei Anwesenheit von Sauerstoff, unter welchen Umständen die Flüssigkeit immer tiefer lasurblau sich färbt.

Lässt man die wässrige Ammoniaklösung unter jeweiligem Schütteln mit dem Kupferoxyd und O längere Zeit, z. B. eine Woche hindurch, zusammen stehen, so enthält die Flüssigkeit schon merkliche Mengen Nitrites, färbt sie also, wenn mit verdünnter SO_2 übersäuert, den Jodkaliumkleister sofort auf das Tiefste blau und liefert, mit Kali erhitzt und bis zur Trockniss abgedampft, einen Rückstand, der gerade so reagirt, wie der vorhin erwähnte mittelst Kupferoxydul erhaltene.

Diese Thatsachen zeigen, dass die allmähliche Bläuung des mit Kupferoxyd und gewöhnlichem Sauerstoff in Berührung stehenden Ammoniaks mit der Bildung eines Nitrites auf das Innigste zusammenhängt, und beweisen somit, dass auch das Kupferoxyd diesen Sauerstoff zur Oxydation des Ammoniaks zu bestimmen vermöge. Nicht unbemerkt will ich jedoch lassen, dass die besagte Nitritbildung ungleich langsamer als diejenige von Statten geht, welche unter sonst ganz gleichen Umständen durch das Kupferoxydul bewerkstelligt wird.

Kohlensaures Kupferoxyd. Dieses Salz löst sich bekanntlich auch bei völliger Abwesenheit von Sauerstoff oder atmosphärischer Luft ziemlich leicht in kaustischem Ammoniak auf, damit eine tief lasurblau gefärbte Flüssigkeit bildend, welche, mit verdünnter SO_3 übersäuert, selbstverständlich den Jodkaliumkleister nicht zu bläuen vermag. Schüttelt man aber die blaue Lösung nur kurze Zeit mit reinem oder atmosphärischem Sauerstoff zusammen, so enthält dieselbe schon so viel Nitrit, dass sie, wenn mit SO_3 übersäuert, den besagten Kleister sofort deutlich bläut. Bei längerer Berührung mit O wird die Flüssigkeit immer reicher an Nitrit, so dass sie hiervon im Laufe einiger Tage schon sehr merkliche Mengen enthält, falls man dieselbe häufig mit O zusammen schüttelt.

Aus vorstehenden Angaben erhellt, dass selbst das im kohlensauren Doppelsalze gebundene Kupferoxyd noch das Vermögen besitzt, den gewöhnlichen Sauerstoff zur Oxydation des Ammoniaks anzuregen, und zwar in einem noch höheren Grade, als es dem freien Kupferoxyde zukommt, wie daraus abzunehmen ist, dass die Lösung des kohlensauren Kupferoxyds in kaustischem Ammoniak unter sonst gleichen Umständen mit gewöhnlichem Sauerstoff merklich rascher Nitrit erzeugt, als diess das mit Ammoniak in Berührung stehende freie Kupferoxyd thut. Möglicher Weise beruht dieser Wirkungsunterschied auf dem einfachen Umstande, dass das gebundene Oxyd im flüssigen, das freie Oxyd im festen Zustande dem vorhandenen Sauerstoff und Ammoniak dargeboten wird.

Aehnlich dem Kupfer, seinem Oxyde u. s. w. vermag auch das Nickel den gewöhnlichen Sauerstoff zur Oxydation der Ammoniakbestandtheile zu bestimmen und dadurch die Bildung eines Nitrites zu veranlassen; es wirkt jedoch das Metall weniger kräftig als das Kupfer u. s. w. Uebergiesst man poröses Nickel mit wässrigem Ammoniak in der Weise, dass diese beiden Substanzen gleichzeitig mit reinem Sauerstoffgas oder atmosphärischer Luft in Berührung zu stehen kommen, so färbt sich die ammoniakalische Flüssigkeit allmählich lasurblau und erlangt damit die Eigenschaft, mit SO_3 übersäuert, den Jodkalium-

kleister auf das Tiefste zu bläuen, wie auch die sonstigen Nitritreactionen hervorzubringen, und ich will beifügen, dass die lasurblaue Flüssigkeit schon bei gewöhnlicher Temperatur allmählich, bei der Siedhitze rasch, das in ihr enthaltene Nickeloxyd unter Entfärbung fallen lässt. Eben so wird Letzteres in der Kälte sofort durch Kali- oder Natronlösung ausgeschieden.

Die Ergebnisse der bisherigen Untersuchungen über die in voranstehender Mittheilung besprochenen Gegenstände zeigen somit, dass das metallische Kupfer, dessen beide Oxyde, das kohlensaure Kupferoxyd wie auch das Nickel das Vermögen besitzen, den neutralen Sauerstoff schon bei gewöhnlicher Temperatur zur Oxydation der Elemente des Ammoniaks zu bestimmen und dadurch die Bildung von salpetriger Säure, d. h. eines Nitritsalzes zu veranlassen, wobei auffallend erscheinen muss, dass unter den erwähnten Umständen der Stickstoff des Ammoniaks immer nur bis zu NO_3 und nicht bis zu NO_5 oxydirt wird. Diese Thatsache, für welche ich bis jetzt noch keinen Grund anzugeben wüsste, dürfte für eine künftige Erklärung der sogenannten spontanen Nitrification nicht ohne alle Bedeutung sein, und darauf hindeuten, dass unter gegebenen Umständen der Bildung eines Nitrates diejenige eines Nitrites vorausgehe.

Wenn die Ergebnisse der neueren Untersuchungen es auch in hohem Grade wahrscheinlich gemacht haben, dass das Ammoniak bei der freiwilligen Salpeterbildung eine wesentliche Rolle spiele und der Stickstoff desselben hauptsächlich zur Erzeugung der Salpetersäure diene, so sind doch meines Erachtens die näheren Vorgänge, welche bei dieser Nitrification stattfinden, bei weitem noch nicht genau genug erforscht, wesshalb es schon längst in meiner Absicht liegt, die Ermittelung derselben zur Aufgabe einer einlässlichen Untersuchung zu machen, was auch demnächst geschehen soll.

V.
Ueber die Bildung des salpetrigsauren Ammoniaks in Luft und Wasser.

Vor Jahren schon habe ich dargethan, dass bei der langsamen Verbrennung des Phosphors in atmosphärischer Luft, wenn auch sehr kleine, doch noch nachweisbare Mengen von Salpetersäure erzeugt werden, welche Thatsache mich veranlasste, die Umstände, unter denen diese so merkwürdige Säurebildung stattfindet, aufs Neue einer möglichst genauen Untersuchung zu unterwerfen, und dieselbe hat zu Ergebnissen geführt, welche nach meinem Dafürhalten nicht nur an und für sich interessant sind, sondern auch noch eine ganz besondere Bedeutung für die Theorie der Nitrification haben dürften.

Seit der Phosphor bekannt ist, weiss man auch, dass derselbe, sobald er bei gewöhnlicher Temperatur mit der atmosphärischen Luft in Berührung gesetzt wird, weisse Nebel um sich bildet, welche die Chemiker bis jetzt für phosphorige Säure gehalten haben. Ich will sofort bemerken, dass meinen Beobachtungen zufolge diese Nebel nur in wasserhaltiger und durchaus nicht in vollkommen trockner Luft entstehen, wovon man sich durch den einfachen Versuch überzeugen kann, dass man ein völlig trocknes Stück Phosphor an einem Platindraht in eine lufthaltige Flasche einführt, deren Boden mit Vitriolöl bedeckt ist, unter welchen Umständen um den Phosphor keine Spur von Nebel auftritt.

Die Annahme, dass die besagten Nebel von phosphoriger Säure herrühren, hätte schon desshalb bezweifelt werden sollen, weil dieselbe so leicht in Wasser sich löst und die Qualme auch dann noch auftreten, wenn der mit der Luft in Berührung stehende Phosphor, an dem sich doch die Säure bilden muss, reichlichst von Wasser umspült ist. Dass dieselben wirklich keine phosphorige Säure sind, geht zunächst aus der Thatsache hervor, dass sie keine Wirkung auf das befeuchtete blaue Lakmuspapier hervorbringen. Bringt man in eine grössere lufthaltige Flasche ein Stück Phosphor, bedeckt diesen zur Hälfte mit

Wasser und wartet ab, bis das Gefäss mit dichten Nebeln erfüllt ist, so wird ein Streifen feuchten Lakmuspapiers, in diesen Qualmen aufgehangen, sich nicht röthen, wohl aber bald durch das vorhandene Ozon gebleicht werden.

Lässt man in den gleichen Nebeln selbst Stunden lang mit destillirtem Wasser getränkte Badeschwämme verweilen, so wird die aus ihnen gepresste Flüssigkeit nicht sauer schmecken oder das Lakmuspapier verändern. Aus diesen Thatsachen darf wohl geschlossen werden, dass die in Rede stehenden Nebel nicht das sind, wofür sie bis jetzt gehalten worden. Was dieselben seien, wird aus nachstehenden Angaben erhellen. Hat man bei gewöhnlicher Temperatur ein zur Hälfte mit Wasser bedecktes Stück Phosphor in einer lufthaltigen Flasche so lange liegen lassen, bis diese mit einem dicken Qualme erfüllt ist, entfernt man dann den Phosphor nebst dem säuerlich gewordenen Wasser aus dem Gefässe, spült dieses zur Entfernung jeder Spur von Säure zu wiederholten Malen mit Wasser aus und führt nun eine verhältnissmässig kleine Menge reinsten Wassers in die Flasche ein, so verschwinden die noch vorhandenen Nebel allmählich, d. h. werden dieselben vom Wasser aufgenommen. Dieses Wasser reagirt nicht im Mindesten sauer, hat aber das Vermögen, den mit SO_3 angesäuerten Jodkaliumkleister augenfälligst zu bläuen.

Um Wasser zu erhalten, welches diesen Kleister augenblicklich bis zur Undurchsichtigkeit tief färbt, dienen am bequemsten reine mit destillirtem Wasser getränkte Badeschwämme, welche man in grossen Ballons aufhängt, in denen durch Phosphor, von Wasser zum Theil bedeckt, fortwährend reichliche Nebel erzeugt werden. Wird ein Schwamm, der 6 bis 8 Stunden in einem solchen Qualme gehangen hat, ausgedrückt, so zeigt das erhaltene Wasser die erwähnte Eigenschaft in einem hohen Grade.

Diese Reaction des mit den Phosphornebeln in Berührung gestandenen Wassers beweist, dass darin eine oxydirende Materie vorhanden sei, welche ihre Wirksamkeit unter denselben Bedingungen äussert, unter welchen die Nitrite diess thun.

Von der Annahme ausgehend, das besagte Wasser enthalte ein Nitrit, so könnte den Umständen nach, unter welchen dasselbe sich gebildet, die Basis des Salzes keine andere als das Ammoniak sein. Wird eine grössere Menge solchen Wassers mit ein wenig verdünnter Salpetersäure vermischt und abgedampft, so erhält man einen Rückstand, der, obwohl sehr winzig, dennoch gross genug ist, um damit entscheidende Versuche anstellen zu können. Mit concentrirter Kalilösung übergossen, entwickelt der besagte Rückstand Ammoniak, das sich schon durch den Geruch erkennen lässt und natürlich durch die vorübergehende Bräunung des Curcumapapiers, Erzeugung starker bläulich-weisser Nebel um ein mit Salzsäure benetztes Glasstäbchen u. s. w. sich zu erkennen giebt.

Um eine deutliche Ammoniakreaction zu erhalten, ist die Anwendung des eben erwähnten Verfahrens nicht einmal nothwendig. Hat man einen mit reinem Wasser getränkten kleinen Schwamm etwa zwölf Stunden in den besagten Nebeln verweilen lassen, so wird die daraus gepresste Flüssigkeit schon genug NH_3 enthalten, damit es durch Kalihydrat in Freiheit gesetzt, einen in dem Versuchsgefäss aufgehangenen feuchten Streifen Curcumapapiers merklich stark bräune.

Diese Thatsachen beweisen somit, dass unser Wasser an irgend eine Säure gebundenes Ammoniak enthält. Was nun die Natur dieser Säure selbst betrifft, so kann auch darüber kein Zweifel walten, dass sie die salpetrige Säure sei, da unser Wasser alle die charakteristischen Reactionen der Nitrite hervorbringt; augenblickliche Bläuung des angesäuerten Jodkaliumkleisters, rasche Entfärbung der erwärmten SO_2-haltigen Kalipermanganatlösung u. s. w.

Aus den gesammten im Voranstehenden erwähnten Thatsachen sind wir daher nach meinem Dafürhalten vollkommen berechtigt, den Schluss zu ziehen, dass die in feuchter Luft um den Phosphor bei gewöhnlicher Temperatur sich bildenden Nebel salpetrigsaures Ammoniak seien, eine Thatsache, die eben so auffallend erscheinen muss, als sie in theoretischer Hinsicht wichtig ist. Besagte Nebel enthalten indessen auch einiges salpetersaures Am-

moniak, wie daraus erhellt, dass unser Wasser für sich allein bei 100° verdampft, einen kleinen Rückstand lässt aus welchem Kali u. s. w. noch erkennbare Mengen von Ammoniak entbindet. Enthielte unser Wasser nur das salpetrigsaure Salz dieser Basis, so müsste dasselbe unte diesen Umständen in Wasser und Stickstoff zerfallen un dürfte somit kein ammoniakhaltiger Rückstand bleibe Die Anwesenheit eines Nitrates in dem erwähnten Neb oder in dem Wasser der Schwämme erklärt sich ganz ein fach aus der anderwärts angeführten Thatsache, dass de ozonisirte Sauerstoff die Nitrite in Nitrate überzuführe vermag, und da bekanntlich bei der Einwirkung des Phos phors auf die feuchte atmosphärische Luft diese Sauerstof modification zum Vorschein kommt, so muss dieselbe auc wenigstens einen Theil des vorhandenen Nitrites in Nitra verwandeln.

Es erhebt sich nun die Frage, wie das bei der lang samen Verbrennung des Phosphors in atmosphärische Luft auftretende salpetrigsaure Ammoniak gebildet werd So viel ist zum Voraus gewiss, dass der in diesem Salz ent haltene Stickstoff einzig und allein aus der Luft stamme kann und der Wasserstoff aus dem Wasser; ohne dessen Ge genwart, wie schon früher bemerkt, das Nitrit sich nich bildet. Was den Sauerstoffgehalt unseres Salzes betriff so kann er ebenfalls aus der Luft, möglicher Weise abe auch vom Wasser herrühren.

Die einfachste Bildungsweise des Nitrites wäre sicher lich die unmittelbare, d. h. diejenige, welche in der Ver bindung zweier Aequivalente Stickstoffs mit drei Aequiva lenten Wassers bestünde, in welche zwei Materien bekannt lich das besagte Salz schon bei mässiger Erwärmung zer fällt, und ich stehe auch nicht an, diese Bildungsweise al die wahrscheinlichste zu betrachten. Liebig hat vo einigen Jahren gezeigt, dass das Wasser durch blosse Berührungseinfluss zur chemischen Verbindung mit eine anderen Materie bestimmt werden kann. Bei Anwesenhei von Aldehyd tritt das Wasser mit Cyan zu Oxamid zu sammen, ohne dass ersteres bei diesem chemischen Vor gang in stoffliche Mitleidenschaft gezogen würde. De

Aldehyd wirkt durch seine blosse Gegenwart. Wie unerklärlich für uns dermalen auch noch derartige Wirkungen sind, so ist an ihrer Thatsächlichkeit doch nicht zu zweifeln, und wenn nun der Aldehyd eine unmittelbare Verbindung des Wassers mit dem Cyan einzuleiten vermag, warum sollte nicht auch dem Phosphor, welcher erfahrungsgemäss den Sauerstoff zur chemischen Thätigkeit erregt, das Vermögen zukommen können, unter gegebenen Umständen die chemische Vergesellschaftung des Stickstoffs mit dem Wasser zu bewerkstelligen? Wird aber ein solcher Vorgang für unwahrscheinlich erklärt, so ist man, um den zur Bildung des Ammoniaks nöthigen Wasserstoff zu erhalten, zu der Annahme gezwungen, dass durch den Phosphor das Wasser zersetzt werde und das daraus frei gemachte H mit atmosphärischem Stickstoff zu Ammoniak sich vereinige. Ueberdiess muss man noch die salpetrige Säure unseres Salzes aus atmosphärischem Sauer- und Stickstoff entstehen lassen, alles Voraussetzungen, welche mir wenigstens ungleich unwahrscheinlicher vorkommen, als die Annahme, welcher gemäss das salpetrigsaure Ammoniak aus der unmittelbaren Verbindung des Stickstoffs mit dem Wasser entspränge. Welche dieser Annahmen aber auch die richtige sein mag, jedenfalls ist die unter den oben erwähnten Umständen stattfindende Erzeugung des Ammoniaknitrites eine Thatsache, welche für die Theorie der Nitrification von Bedeutung ist, weil sie beweist, dass unter geeigneten Umständen Ammoniak und salpetrige Säure aus Wasser und atmosphärischer Luft gebildet werden können.

Nach den voranstehenden Angaben wird es nun nicht mehr schwierig sein, sich Rechenschaft von einigen Reactionen des Wassers zu geben, das einige Zeit in unmittelbarer Berührung mit Phosphor gestanden, der in atmosphärischer Luft die langsame Verbrennung erleidet.

Bringt man bei einer Temperatur von 16 bis 20° in eine geräumige lufthaltige Flasche ein zolllanges Stück Phosphor von reiner Oberfläche, zur Hälfte mit Wasser bedeckt, so wird diese Flüssigkeit schon nach einer halben Stunde das Vermögen besitzen, für sich allein den Jod-

kaliumkleister stark und nach einigen Stunden bis zur Undurchsichtigkeit zu bläuen. Da unter diesen Umständen um den Phosphor unter anderem auch Ammoniaknitrit entsteht, so wird letzteres natürlich wie die gleichzeitig entstehenden Phosphorsäuren vom Wasser aufgenommen und dadurch die Säure des Nitrites in Freiheit gesetzt, woher es kommt, dass das besagte Wasser schon für sich allein den Jodkaliumkleister zu bläuen vermag. Wird Wasser, das einige Tage mit langsam verbrennendem Phosphor in Berührung gestanden hat und daher stark sauer geworden, in einem kleinen Gefäss mit Kalilösung übersättigt und darin ein befeuchtetes Stück Curcumapapier aufgehangen, so bräunt sich dieses, wie sich auch darin um ein mit Salzsäure benetztes Glasstäbchen bläuliche Nebel bilden; welche Reactionen natürlich vom entbundenen Ammoniak herrühren, welches durch das besagte Nitrit in das Wasser gelangte.

Dass das saure Wasser auch Salpetersäure enthält, lässt sich auf folgende Weise zeigen. Es wird eine grössere Menge der sogenannten phosphatischen Säure mit Kalkmilch gesättigt, die Flüssigkeit durch Auspressen und Filtration von dem entstandenen Phosphit und Phosphat getrennt, dieselbe durch Abdampfen auf ein kleines Volumen zurückgeführt und mit kohlensaurem Kali versetzt. Die von dem entstandenen kohlensauren Kalke abfiltrirte Flüssigkeit liefert bei weiterer Concentration Krystalle von Kalisalpeter. Ich will nicht unterlassen, hier zu bemerken, dass ich aus der phosphatischen Säure, welche ich nach und nach aus einigen Pfunden Phosphor gewonnen hatte, nur wenige Grammen Kalisalpeter erhielt, was beweist, dass bei der langsamen Verbrennung des Phosphors in atmosphärischer Luft nur winzige Mengen von Salpetersäure sich erzeugen. Da obigen Angaben gemäss die um den Phosphor sich bildenden Nebel ausser dem Ammoniaknitrit auch einiges Nitrat enthalten, so zweifle ich kaum daran, dass durch dieses Salz die Salpetersäure in die phosphatische Säure eingeführt wird.

Ich kann diese Mittheilung nicht schliessen, ohne derselben noch einige Bemerkungen über den so merk-

würdigen Vorgang der langsamen Verbrennung des Phosphors in atmosphärischer Luft zufügen. Anfangs glaubte man, dieselbe bestehe in einer einfachen Oxydation des Phosphors zu Phosphorsäure, und als PO_3 entdeckt war, fand man, dass dabei auch phosphorige Säure gebildet werde. Später zeigte sich, dass der atmosphärische Sauerstoff ozonisirt und eine kleine Menge Salpetersäure gebildet werde. In neuester Zeit habe ich nachgewiesen, dass bei der besagten Verbrennung merkliche Mengen von Wasserstoffsuperoxyd entstehen, und nun wissen wir, dass dabei gleichzeitig auch salpetrige Säure und Ammoniak gebildet werden, so dass die Erscheinung, welche man anfänglich für eine ganz einfache Oxydation des Phosphors ansah, aus einer Reihe gleichzeitig stattfindender Vorgänge sich zusammensetzt, in Folge deren nicht weniger als sechs verschiedene Verbindungen entstehen: PO_3, PO_5, NO_3, NO_5, NH_3 und HO_2.

VI.

Ueber die Bildung der Salpetersäure und der Nitrate aus gewöhnlichem Sauerstoff und Stickstoff unter dem Einfluss der Elektricität.

Obwohl schon bald ein Jahrhundert verflossen ist, seit Cavendish die wichtige Entdeckung machte, dass freier Sauerstoff und Stickstoff unter elektrischem Einflusse und bei Anwesenheit von Wasser oder einer alkalischen Salzbasis zu Salpetersäure sich vereinigen, so hat man doch dieser Thatsache seither nicht die verdiente Aufmerksamkeit geschenkt und sich damit begnügt, sie Jahr für Jahr aus einem Lehrbuch in ein anderes überzutragen, ohne ihr wesentlich Neues beizufügen. So ist namentlich meines Wissens noch von keinem Chemiker festgestellt worden, ob in dem Cavendish'schen Versuche die Salpetersäure mit einem Schlage entstehe oder der Erzeugung dieser Substanz die Bildung anderer Oxydationsstufen des Stickstoffs vorausgehe.

Ich habe es desshalb nicht für überflüssig erachtet, etwas genauer als bisher geschehen, die Vorgänge kennen

zu lernen, welche bei der Einwirkung elektrischer Funken auf ein trocknes Gemenge gewöhnlichen Sauerstoff- und Stickgases sowohl als auch auf das gleiche, aber mit Wasser oder Kalilösung in Berührung stehende Gasgemenge stattfinden, und da die aus meinen Versuchen gewonnenen Ergebnisse einigen Aufschluss über den in Frage liegenden Gegenstand gewähren, so dürften sie wohl der Veröffentlichung nicht ganz unwerth sein.

Lässt man mit Hülfe eines kräftigen Inductionsapparates durch ein trocknes Gasgemenge, in welchem auf ein Maass Stickstoff 4—5 Maass Sauerstoff kommen, elektrische Funken schlagen, so treten bald im Versuchsgefässe Dämpfe auf, welche schon durch Farbe und Geruch deutlich genug als Untersalpetersäure sich zu erkennen geben, und die nicht wieder verschwinden, wie lange auch darin das Funkenspiel andauern mag; aus welcher Thatsache hervorzugehen scheint, dass unter dem Einflusse der Elektricität Sauerstoff und Stickstoff nur zu Untersalpetersäure sich vereinigen, trotz des Umstandes, dass in dem Gasgemenge mehr als genug Sauerstoff enthalten ist, um den darin vorhandenen Stickstoff zu Salpetersäure zu oxydiren.

Da aber bekanntermaassen die wasserfreie Salpetersäure unter dem Einflusse der Wärme so leicht in NO_4 und O zerfällt, so wäre es nicht unmöglich, dass gleich anfänglich NO_5 sich erzeugte, deren Dämpfe aber durch die Hitze der durchschlagenden Funken immer wieder in Untersalpetersäure und Sauerstoff zerlegt würden. Es lässt sich desshalb aus dem Ergebniss dieses Versuches auch nicht mit Sicherheit abnehmen, ob das dabei zum Vorschein kommende NO_4 ein ursprüngliches oder abgeleitetes Erzeugniss sei.

Wie sich zum Voraus erwarten lässt, fallen die Ergebnisse des Versuchs anders aus, falls das Gasgemenge mit Wasser in Berührung gesetzt ist. Hat unter diesen Umständen das Durchschlagen der Funken nur wenige Minuten lang gedauert, und erhält man die Flüssigkeit während dieses Vorganges in Bewegung, so wird das Wasser schon deutlich sauer reagiren, überdiess aber auch

noch die Eigenschaft besitzen, den Jodkaliumkleister augenfälligst zu bläuen. Es verhält sich somit unsere Flüssigkeit wie ein aus verhältnissmässig viel Wasser und wenig Untersalpetersäure erhaltenes Gemisch.

Bei fortgesetztem Elektrisiren des Gasgemenges nimmt die Menge der oxydirenden (das Jodkalium zersetzenden) Materie zu, um jedoch allmählich wieder sich zu vermindern und bei hinreichend langem Funkenspiel gänzlich zu verschwinden, so dass nun das Wasser nichts anderes mehr als Salpetersäure enthält.

Diese Thatsachen machen es mir wahrscheinlich, dass bei der Einwirkung der Elektricität auf sauerstoffhaltiges Stickgas ursprünglich nicht die Salpetersäure, sondern nur Untersalpetersäure*) entstehe und NO_5 zunächst in Folge des Zusammentreffens von NO_4 mit Wasser gebildet werde. Denn würde jene Säure unmittelbar aus der unter elektrischem Einflusse bewerkstelligten Verbindung des Sauerstoffs mit dem Stickstoff hervorgehen, so sieht man nicht ein, wesshalb das Wasser zu Anfang des Versuchs noch etwas Anderes als Salpetersäure, d. h. eine niedrigere Oxydationsstufe des Stickstoffs enthalten, und warum erst bei längerem Elektrisiren des Gasgemenges die Flüssigkeit wie reine Salpetersäure sich verhalten sollte. Da nämlich diese Säure im Augenblicke ihrer Bildung einen Ueberfluss von Wasser vorfände, so könnte sie von demselben auch sofort aufgenommen und dadurch der zersetzenden Wirkung der elektrischen Funken entzogen werden.

Meinen früheren Versuchen gemäss liefert die Untersalpetersäure, mit welcher Menge Wasser sie auch versetzt werden mag, niemals ein Gemisch, welches blos Salpetersäure enthielte: immer findet sich darin noch eine Stickstoffverbindung, welche unter Entbindung von NO_2 Jod aus dem Jodkalium abscheidet, eine Wirkung, welche die reine verdünnte Salpetersäure nicht hervorbringt; wesshalb diese auch den Jodkaliumkleister ungebläut lässt.

---

*) Möglicherweise könnte ursprünglich auch nur Stickoxydgas gebildet werden.



schwer begreifen,
gehörige Menge W
det werde, in welc
stens sieben Maas
Umständen findet
welches mit dem v
und NO_3-hydrat (od
zur Bildung von N
handene Sauerstoff
sich unter dem Ein
Gases in Ozon, du
und nach zu NO_5 o
rend des Cavendi
säure einen doppel
haben: einmal ent
ursprünglich erzeu
auch durch die Oxyd
ozonisirten Sauerst
der Bemerkung bed
schen Versuchs alle
und so lange fort
Stickstoff zu Salpet

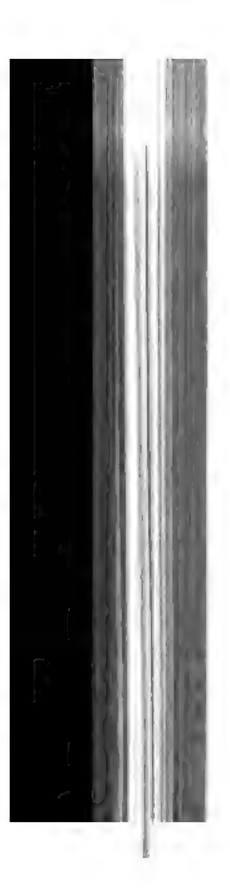
Wendet man be
Kali- oder Natronlö
ten, die zu den glei

Elektricität lange genug fortdauern, und schüttelt man die alkalische Lösung zuweilen mit dem Luftgehalte des Versuchsgefässes zusammen, so verschwindet allmählich das salpetrigsaure Salz wieder und enthält nun die Flüssigkeit blos Nitrat.

Entsteht nach meiner Annahme bei der Einwirkung der Elektricität auf unser Gasgemenge nur Untersalpetersäure, so wird sich dieselbe mit dem gelösten Alkali sofort in Nitrat und Nitrit umsetzen, und da meinen obigen Angaben gemäss das salpetrigsaure Kali u. s. w. durch den ozonisirten Sauerstoff ziemlich rasch in Nitrat verwandelt wird, so muss auch bei unserem Versuche diese oxydirende Wirkung durch das dabei (aus dem noch vorhandenen O) entstehende Ozon hervorgebracht, d. h. das gebildete Nitrit allmählich zu Nitrat oxydirt werden, so dass wir dem erhaltenen salpetersauren Salz ebenfalls einen doppelten secundären Ursprung beizumessen hätten.

Die Frage, auf welche Weise die Elektricität den Sauerstoff und Stickstoff zur chemischen Vergesellschaftung bestimme, ist zwar schon oft aufgeworfen, bis zur Stunde aber noch nicht beantwortet worden, so dass diese Thatsache als eine noch durchaus unverstandene bezeichnet werden muss. Aber gerade weil sie diess ist, muss sie auch die wissenschaftliche Neugierde reizen und die Chemiker anspornen, sich alle Mühe zu geben, um dieselbe endlich zum Verständniss zu bringen. Ich wenigstens betrachte derartige Thatsachen als Marksteine neuer Forschungsgebiete und Fingerzeige, welche demjenigen, der sie beachtet versprechen, auf noch unbetretene Bahnen von Entdeckungen zu leiten, und glaube desshalb auch, dass der Forscher, welcher die Lösung des vorliegenden Räthsels zur Aufgabe sich stellte und zum erstrebten Ziele gelangte, um die Erweiterung der theoretischen Chemie ein nicht kleines Verdienst sich erwerben würde.

Es liegen übrigens bereits einige Thatsachen vor, welche sicherlich auf die erwähnte Aufgabe sich beziehen und bei dem Versuch einer Lösung derselben in Betracht gezogen werden müssen. Wir wissen nämlich, dass unter



aus meinen früheren Angaben zu entneh
dagegen auch unter diesen Umständen
Sauerstoff in seiner chemischen Unthätig

Dass bei dem Cavendish'schen
umgeändert werde, kann wohl keinem Zw
worfen sein, und eben so wenig die Tha
Zustandsveränderung, worauf sie auch
möge, den Sauerstoff zur chemischen Ve
Stickstoff geneigter mache. Sollte etwa
per unter dem Einflusse der Elektricität
so verändert werden, dass derselbe ohne
anderen Stoffes mit ⊖ zu NO_4 sich v
Ich selbst habe bis jetzt noch keine Ve
sicht angestellt, um zu ermitteln, ob da
der Funkenelektricität unterworfene Stick
allotrope Veränderung erleide. Sollte
auch nicht stattfinden, so würde hieraus
folgen, dass bei Anwesenheit von Saue
dert bleibe.

Da uns noch ganz unbekannt ist,
tropen Zustände der einfachen Körp
wissen wir auch nicht, ob die Anwesenh
im Stickgas, welches der Einwirkung de

verändert, nur desshalb nicht im freien Zustande auftrete, weil er sofort mit dem gleichzeitig thätig gemachten Sauerstoff sich chemisch vergesellschaftete.

Der im Ammoniak enthaltene Stickstoff scheint in der That seinem allotropen Zustande nach von dem gewöhnlichen freien Stickstoff wesentlich verschieden zu sein, desshalb nämlich, weil jener trotz seiner chemischen Gebundenheit durch den ozonisirten Sauerstoff so leicht sich oxydiren lässt. Fänden wir nun Mittel, den Stickstoff aus seiner Verbindung mit dem Wasserstoff ohne Zustandsveränderung abzutrennen, so dürfte derselbe zu dem ozonisirten Sauerstoff wie das im Ammoniak gebundene N sich verhalten, wie ja auch in zahlreichen Fällen das gebundene gleich dem freien ⊖ zu wirken vermag.

VII.
Notiz über das Vorkommen von Nitriten in der Natur.

Meines Wissens wird angenommen, dass in der Natur keine salpetrigsauren Salze vorkommen, eine Annahme, die unrichtig ist, wie aus nachstehenden Angaben erhellen wird. Meine Vermuthung, dass in manchen Fällen der Bildung der Nitrate diejenige der Nitrite vorausgehe, und diess namentlich bei der spontanen Nitrification der Fall sei, wie dieselbe z. B. in Ställen u. s. w. stattfindet, veranlasste mich, derartig gebildete salpetersaure Salze auf Nitrite zu prüfen, weil es mir möglich erschien, dass von Letzteren noch kleine Reste in jenen Salzen vorhanden seien. Ich untersuchte zunächst sowohl rohen als gereinigten Chilisalpeter, und fand, dass die concentrirtere wässrige Lösung desselben den durch verdünnte SO_3 angesäuerten Jodkaliumkleister immer merklich strark bläut, welche Reaction ein reines Nitrat nicht zeigt, und die im vorliegenden Falle unstreitig von einer kleinen Menge Nitrites herrührt. Ein erwähnenswerther Umstand ist die weitere Thatsache, dass aus dem besagten Salpeter das Kali noch eine erkennbare obwohl äusserst kleine Menge Ammoniaks entbindet, wie daraus hervorgeht, dass feuchtes Curcumapapier, in einem kleinen Gefäss aufgehangen,



Das regelmässig
Mengen von NH_3 u
mir auf die Bildung
wahrscheinlich zu m
Materien organische
kohlensaurem Natron
Sauerstoffs entstand
niak hindurchgehen
das im Chilisalpeter
sam die noch übe
welche der eigentli

Bei meiner An
Bildung des Salpete
die an Mauern und
Salze Ammoniak u
halb ich Herrn Dr.
neten Versuche übe
von ihm erhaltene
die Richtigkeit mei
liessen.

Der Güte des
Mauersalpeter, von
mend, dessen wäss
Jodkaliumkleister s

gefunden, und ist später von mehr als einem Chemiker, namentlich von Liebig, bestätigt worden. Meine neueren Untersuchungen zeigen, dass das aus der Atmosphäre gefallene Wasser immer auch Nitrit enthält. Seit einem Jahre habe ich das Wasser aller während dieser Zeit hier erfolgten Regen- und Schneefälle sorgfältigst auf einen Nitritgehalt geprüft und gefunden, dass derselbe nie fehlte, aber bald grösser bald kleiner war. Die Anwesenheit dieses Salzes wurde mit Hülfe des durch SO_3 angesäuerten Jodkaliumkleisters ermittelt, welchen das reine Wasser unverändert lässt, der aber, obigen Angaben gemäss, durch äusserst kleine Mengen Nitrites noch sichtlich gebläut wird. Manche Regenfälle lieferten ein Wasser, durch welches der angesäuerte Kleister schon nach einer halben Minute bis zur Undurchsichtigkeit gebläut erschien; so verhielt sich in der Regel das anfänglich aus einer Gewitterwolke gefallene Wasser, aber auch das Wasser aus Schnee erhalten zeigte bisweilen eine solche starke Reaction. Anderes Regenwasser brauchte eine Viertelstunde und mehr, um den damit vermischten angesäuerten Jodkaliumkleister merklich zu bläuen. Es versteht sich von selbst, dass unter sonst gleichen Umständen destillirtes Wasser keine solche Wirkung hervorbringt, auch dürfte es überflüssig sein zu bemerken, dass das von mir geprüfte atmosphärische Wasser mit grösster Sorgfalt bei seinem Falle aufgesammelt wurde.

Die einfachste Erklärung des Vorkommens von Ammoniaknitrat und Nitrat in atmosphärischem Wasser bestünde wohl in der Annahme, dass, wie bei dem Cavendish'schen Versuche, so auch, in Folge der unaufhörlich in der Atmosphäre stattfindenden elektrischen Entladungen, NO_4 sich bildet, welches mit dem von der Erde in die Luft getretenen Ammoniak in Nitrit und Nitrat sich umsetzt. In der That erhält man diese Salze, wenn man auch nur kurze Zeit durch ein mit Wasser und Ammoniak haltiger atmosphärischer Luft gefülltes Gefäss elektrische Funken schlagen lässt. Es wird nämlich ein solches Wasser, mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, den Jodkaliumkleister augenblicklich bläuen, in Folge des darin



rischen Wasser eine
namentlich so in Bez
mit assimilirbarem St

Schliesslich will
der Annahme vorhan
bilden Nitrite vorko
gemäss enthält der H
ridus eine harzige (in
durch ihre Beziehung
kommen nachahmt
sich als solcher mit
zu vergesellschaften,
jeder Beziehung glei
Zeit gezeigt, dass
eine andere Substan
gabt, den gewöhnlic
befähigen, mit dem
bilden, worauf ebe
Pilzes beruht, sich s
oder Stiel in atmos
lichen Sauerstoffgas
die Thatsache, dass
letus, mit einigem W
sigkeit liefert, welch

tritt der Luft in ihr Inneres und unter dem Einflusse der ozonisirenden im Pilze vorhandenen Materie entstehe, dürfte nicht so leicht zu ermitteln sein. Letzteres kann jedoch nicht mehr als unmöglich erscheinen, seit wir wissen, dass bei der langsamen Verbrennung des Phosphors in atmosphärischer Luft salpetrigsaures Ammoniak gebildet wird, was wohl vermuthen lässt, dass auf eine ähnliche Weise auch noch in anderen Fällen und namentlich bei der Verwesung mancher organischen Materien dieses Salz entstehen werde.

XXVII.

Ueber die Einwirkung des Chloracetyls auf Weinsäure.

Von

Fr. Pilz,

Stipendisten am k. k. Universitäts-Laboratorium zu Prag.

(Aus d. 44. Bande d. Sitzungsber. d. kais. Acad. d. Wissensch. zu Wien. Vom Verf. mitgetheilt.)

Die Fortsetzung der im Jahre 1857 von Ballik unternommenen aber unvollendet gelassenen Versuche über das Verhalten der Weinsäure zu Chloracetyl (Sitzungsber. der kais. Acad. der Wissensch. Bd. XXIX, Nr. 7, pag. 3, Jahrg. 1858) gab die im Folgenden beschriebenen Resultate.

Die Einwirkung des Chloracetyls auf Weinsäure erfolgt, wenn dieselbe fein gepulvert angewendet wird, schon bei gelinder Erwärmung im Wasserbade unter reichlicher Entwickelung von Salzsäuredämpfen. — Die Versuche wurden alle in einer Retorte vorgenommen, deren Hals nach aufwärts gekehrt und mit einem umgekehrten Liebig'schen Kühler verbunden war, damit das verdampfende Chlorace-



lirt das überschüssige Chlora(
säure ab — zuletzt in einem
die erstarrte Masse auf eine p
die letzten schwer zu beseiti
und des Chloracetyls aufnimr
prismatischer Kryställchen vo
lässt.

Da die entstandene Ver
kann man die Darstellungsart
nachdem sie bei 100° und
von trockner Kohlensäure m
freit worden ist, sie einer 14
peratur aussetzt und so in
sublimirt. Obwohl es ziemli(
und man die Zersetzung ein
verhüten kann, so ist sie d
ziehen, da unstreitig ein rei
Es wäre nur noch zu erw
Weinsäurekrystalle auch bei
Chloracetyl sich nur schwer
gelbgefärbte Lösung geben,
mehr färbt, so dass die g
dunkelbraun erscheint. Die ü

abgiessen; da dasselbe in dem Zustande, wie es durch längeres Erhitzen bei 100° im Kohlensäurestrom erhalten wird, immer noch beträchtliche Antheile Essigsäure zurückhält, welche bewirken, dass der Schmelzpunkt noch unterhalb 100° liegt. — Beim Erkalten erstarrt dann die Masse zu Aggregaten von Krystallen von radialfasriger Textur, die auf die eine oder andere oben angegebene Art gereinigt werden.

Die Krystalle haben im reinen Zustande keinen Geschmack; erst bei längerem Verweilen auf der Zunge tritt ein schwach saurer hervor.

Sie sind im Wasser, auf dem sie schwimmen, langsam aber in grosser Menge löslich, die Lösung reagirt stark sauer zersetzt die kohlensauren Salze der Alkalien und das kohlensaure Silberoxyd. Leicht und schnell löslich sind sie in Alkohol, in Aether, etwas schwieriger in Benzin, sehr schwer löslich nur in Terpentinöl.

Die Krystalle der sublimirten Verbindung gehören dem monoklinischen Systeme an; — soweit nämlich eine qualitative Bestimmung der Krystallformen unter dem einfachen Mikroskope sichere Anhaltspunkte geben kann. Es waren folgende Formen bemerkt worden:

$\infty P . \overset{+}{m} P \infty$, dann $\infty P . \bar{m} \text{Ꝑ} \infty$, ferner $\infty P . \infty \text{Ꝑ} \infty . \bar{m} \text{Ꝑ} \infty$
(Naumann'sche Bezeichnung).

Sie schmelzen bei 135° und sublimiren auch bei dieser Temperatur; bei 250° kommt das Product zum Sieden und entbindet unter gleichzeitiger Bräunung des Rückstandes Essigsäure.

Die nach der ersten Art erhaltenen Krystalle (durch Ausbreiten der unter 100° schmelzenden Masse auf einer Thonplatte) sind sehr hygroskopisch und halten immer noch Spuren von Essigsäure zurück.

Bei der Verbrennung mit Kupferoxyd wurde erhalten von: 0,286 Grm. Substanz 0,457 Grm. Kohlensäure und 0,102 Wasser.



Die durch Sublimatio
ser und auch viel bestän
sublimirten.

Die Analysen von ih
(für I.) von 0,4865 Grm.
und 0,1685 Grm. Wasser
Substanz, 0,819 Kohlensä

Die Analysen waren
geführt worden. — Auf
folgende Daten:

	I.
C_{16}	44,5
H_8	3,8
O_{14}	51,6

Die schon oben erw
bei der Einwirkung des
folgender Gleichung übe

$$\left.\begin{matrix}C_8H_2O_4'''' \\ H_4\end{matrix}\right\}O_8 + 4(C_4H$$

$$+$$

Kocht man das su
Bleiessig, so erhält ma

Bei dem ersten Versuch wurden verwendet: 0,5775 Grm. des Pulvers, welche 0,135 Grm. Kohlensäure und 0,1295 Grm. Wasser ergaben.

Der zweite Versuch war mit 0,594 Grm. Substanz angestellt worden und hatte 0,1365 Grm. Kohlensäure und 0,0245 Grm. Wasser ergeben.

Das Blei war als Bleioxyd bestimmt worden. Aus dem Vorgeführten berechnet sich die Zusammensetzung des gelben Pulvers nach der Formel $C_{12}H_6Pb_8O_{20}$.

Die Entstehung dieses Productes wäre etwa durch folgendes Schema zu versinnlichen:

$$C_{16}H_8O_{14} + 8PbO + 2HO = C_{12}H_6Pb_8O_{20} + C_4H_4O_4.$$

Eine Probe der Säure war mit einer concentrirten Bleizuckerlösung anhaltend gekocht worden; — im Anfang blieb die Flüssigkeit klar, später traten mit den entweichenden Wasserdämpfen (das verdunstete Wasser wurde wieder ersetzt) auch Dämpfe von Essigsäure, an Geruch und der Reaction deutlich zu erkennen, auf, und die Flüssigkeit wurde trübe.

Der Niederschlag ward nach dem Erkalten abfiltrirt, ausgewaschen und in Wasser suspendirt mit Schwefelwasserstoff zersetzt. — Das Filtrat, im Wasserbade eingedampft, erstarrte krystallinisch, welcher Rückstand sich als Weinsäure erwies. — Zur Verification derselben war das saure Kalisalz und das Kalksalz dargestellt worden.

Löst man die acetylirte Weinsäure in Wasser und verdampft diese Lösung im Wasserbade, so entweicht viel Essigsäure, — zurück bleibt ein dicklicher farbloser Syrup von stark saurem Geschmack und Reaction, der erst nach sehr langer Zeit anfängt krystallinisch zu erstarren. — Trocknet man den erstarrten Theil bei 100° im Kohlensäurestrom, so entweichen noch viel Essigsäuredämpfe, und ist das Trocknen beendigt, was bei 4 Grm. Substanz beinahe vier Wochen dauerte, so ergiebt sich der Rückstand als Weinsäure, die noch Spuren von Essigsäure zurückhalten mag.

Zwei damit vorgenommene Analysen ergaben von 0,6135 Grm. Substanz 0,7515 Grm. Kohlensäure und 0,223 Grm. Wasser.



den, ebenso etwa von Spu
das mit grüner Flamme
getrockneten Products auf

Die Spaltung des ne
Essigsäure wurde auch du
dünnter Kalilauge bewir
Krystalle als auch die c
reiteten zerfielen bei dies
Zeit in ihre näheren Best

Trocknes Ammoniakg
wurde unter bedeutender
sich ein weisses ammonial
lich weisse Masse hatte
unter fortwährendem Dar
Wasserbade gelind erwär
das erwähnte Sublimat,
sehr blasig wurde — er
war so hygroskopisch, da
zu einem braunen nicht
Die braune, blasige Mass
von 0,1945 Grm. Substan
0,119 Grm. Wasser, d. h.

C

	I.	II.	III.	Berechnet.	
C_{16}	33,811	32,983	32,921	32,431	96
H_{10}	3,985	3,529	3,592	3,378	10
Na_2	15,476	15,476	15,476	15,540	46
O_{20}	46,728	48,012	—	48,641	160
				99,990	312

Zur ersten Bestimmung waren verwendet worden: 0,2565 Grm. des Natronsalzes, welche 0,3180 Grm. Kohlensäure und 0,092 Grm. Wasser ergaben.

Bei dem zweiten Versuche gaben 0,351 Grm. Natronsalz 0,4245 Grm. Kohlensäure und 0,1115 Grm. Wasser.

Der dritte Versuch war mit 0,2985 Grm. Substanz angestellt worden, es resultirten 0,362 Grm. Kohlensäure und 0,0965 Grm. Wasser.

Die Bestimmung des Natrons geschah als kohlensaures Natron.

Der im Vergleich mit jenem, nach der aufgestellten Formel berechnete, etwas zu hohe Kohlenstoffgehalt der Analysen des Natronsalzes mag darin seine Begründung haben, dass Spuren von Essigsäure noch an der zur Darstellung verwendeten Säurequantität hafteten, wie ja die Essigsäure auch durch lange fortgesetztes Austrocknen über Aetzkali nicht vollständig entfernt werden konnte.

Die Natronbestimmung gab auch einmal, mit dem Salze von einer nur kürzere Zeit getrockneten Quantität Säure angestellt, 16,4 p.C. statt der berechneten 15,54 p.C. Die bei den oben angeführten Versuchen gemachte Natronbestimmung geschah mit einem Salze, das mit den sublimirten Säurekrystallen dargestellt worden war.

Wir berechneten für das Anhydrid der acetylirten Weinsäure die Formel $C_{16}H_8O_{14}$. Für das Säurehydrat, wenn es im freien Zustande ein solches gäbe, wäre daher die Ableitung:

$$C_{16}H_8O_{14} + 4HO = C_{16}H_{12}O_{18}.$$

Der Versuch, ein saures Natronsalz darzustellen, indem von zwei gleichen Theilen der Anhydridlösung der eine genau neutralisirt und der andere dem ersten zugegeben wurde — gab ein negatives Resultat, indem unterm Exsiccator das neutrale Salz herauskrystallisirte — die freie



Das Kalksalz ist im

Die wässrige Lösu
Silberoxyd versetzt, zer
blieb ein weisses Salz;
net, stellenweise Zersetz
geblieben war; die letzt
unterworfen.

0,4735 Grm. Substa
und 0,1285 Grm. Wasse

Die Formel wies n
Silbersalz hin:

C_{16}
H_{11}
Ag
O_{18}

Anmerkung. Ich habe H
der Hoffnu
Citronensäu
nen, was j
Versuche z

XXVIII.
Vorläufige Notiz über das vierfach-nitrirte Formèn (oder Vierfach-Nitrokohlenstoff).

Von

L. Schischkoff.

(Aus d. *Bullet. de l'acad. de St. Pétersbourg. T. V.* Vom Verf. mitgetheilt.)

Man weiss, dass das Trinitroacetonitryl, indem dasselbe die Elemente des Wassers bindet, sich in Kohlensäure, Ammoniak und Nitroform (Syn. dreifach-nitrirtes Formèn) verwandelt (*Compt. rend. XLV*, 144 u. d. J. LXXIII, 162).

$$C_2X_3N + 2H_2O = CO_2 + NH_3 + CX_3H\ ^{*}).$$

Das Nitroform ist eine starke Säure; sein Atom Wasserstoff lässt sich leicht durch Metalle, als: Kalium, Natrium, Ammonium, Zink, Quecksilber, Silber u. a. ersetzen, wodurch wahre Salze erhalten werden.

Andererseits kann derselbe Wasserstoff durch Brom und die Gruppe NO_2 ersetzt werden. Im ersten Falle wird Nitroform mit Brom, einige Tage hindurch, dem Einflusse des Sonnenlichts ausgesetzt; die Mischung entfärbt sich nach und nach, indem sich Bromwasserstoff bildet und sich theilweise entwickelt. Nach beendigter Reaction wird der erhaltene ölartige Körper mit Wasser ausgewaschen.

Der auf diese Weise erhaltene Körper ist in Wasser etwas löslich, farblos, bis $+12^0$ flüssig, jedoch unter dieser Temperatur erstarrt er zu einer weissen krystallinischen Masse. Für sich erhitzt wird er bei einer Temperatur von nahe 140^0 zersetzt; mit Wasser oder in einem Luftstrome kann er unzersetzt destillirt werden.

Noch leichter kann dieser Körper erhalten werden, wenn eine wässrige Lösung des Quecksilbersalzes, CX_3Hg, mit Brom behandelt wird. Die so erhaltene Bromverbindung hat folgende Zusammensetzung:

$$CX_3Br.$$

---

*) $X = NO_2 = 46$.



destillirte hierbei eine Flus
dünnen mit Wasser einen
gen Körper ausschied. Die
sigkeit wurde abgegossen
lange mit Wasser gewasch
schwunden war.

Der so erhaltene Körp
von 126°, ohne sich dabei
Chlorcalcium destillirt, um

Dieser neue Körper ist
peratur flüssig, leicht bew
zu einer weissen krystallin
unlöslich, dagegen leicht l

Die Analyse gab für
mensetzung:

Dieser Körper ist merl
als Nitroform, da letzteres
stilliren lässt.

Beim raschen Erhitzen
explodirt dasselbe *nicht*, z
wickelung einer grossen M

Die neue Verbindung
rührung mit einer Flamme
Kohle damit übergossen u

XXIX.

Vorläufige Notiz über das zweifach-nitrirte Acetonitryl.

Von

L. Schischkoff.

(Aus d. *Bullet. de l'acad. de St. Pétersbourg. T. V.* Vom Verf. mitgetheilt.)

Es ist bereits früher von mir gezeigt worden, dass das *Trinitroacetonitryl* beim Behandeln mit Schwefelwasserstoff nach folgender Gleichung *Binitroammonyl* bildet (*Ann. de Chim. et de Phys.* 3. *T. XLIX, p.* 310 u. d. Journ. LXXIII, 162):

$$\underset{\text{Trinitro-acetonitryl.}}{Є_2X_3N} + 4H_2S = \underset{\text{Binitryammonyl.}}{Є_2X_2(NH_4)N} + 4S + 2H_2Ѳ.$$

Bei weiterer Untersuchung gelangte ich zu folgenden Resultaten:

Das Binitroammonyl ist nichts anderes als ein Ammoniaksalz einer neuen Säure, nämlich des Binitroacetonitryls:

$$Є_2X_2HN.$$

Diese Säure wird erhalten, indem man eine wässrige Lösung des Binitroammonyls, welche mit einer äquivalenten Menge Schwefelsäure versetzt war, mit Aether schüttelt. Nachdem die ätherische Schicht abgegossen, wurde der Aether abgedampft, wobei eine dickflüssige, syrupartige Flüssigkeit zurückblieb, in welcher sich nach und nach farblose, durchsichtige, voluminöse Tafeln ausschieden. Diese Krystalle enthalten, nach den Ergebnissen einiger Analysen, Krystallwasser.

Es ist mir noch nicht gelungen, die Säure in reinem Zustande zu erhalten, jedoch regenerirte ich daraus das Binitroammonyl mittelst Ammoniak. Andererseits stellte ich aus dieser Säure das Kalium- und Silbersalz dar, welche analysirt wurden.

Beide Salze sind in Wasser löslich, krystallisirbar und haben folgende Zusammensetzung:

$Є_2X_2KN.$
$Є_2X_2AgN.$

Beim Behandeln des Binitroacetonitryls oder eines der Salze mit rauchender Salpetersäure wird leicht das Trinitroacetonitryl regenerirt.

Alle diese Thatsachen beweisen die Existenz des Binitroacetonitryls und stellen seinen entschiedenen Säurecharakter fest.

Das Säuresalz explodirte unter dem Hammer heftig, ohne jedoch entfernt die Empfindlichkeit des Knallsilbers in dieser Beziehung zu äussern.

Bei Einwirkung des Broms auf das Silbersalz des Binitroacetonitryls, in Gegenwart von Wasser, bildet sich Bromsilber und ein ölartiges Product, welches wahrscheinlich nach folgender Formel zusammengesetzt ist:

$Є_2X_2BrN.$

Ich beabsichtige, die ferneren Untersuchungen dieser Producte bald zu unternehmen, glaube indessen nachstehenden Schluss hier anführen zu dürfen:

Wenn man im Acetonitryl oder auch im Sumpfgas auf directem Wege einen Theil des Wasserstoffs durch die Gruppe $NΘ_2$ ersetzt, so ertheilt man den übrigen Atomen Wasserstoff einen metallischen Charakter, ohne dass dadurch seine *metaleptischen* Charaktere merklich verlöscht werden.

Die Gesammtheit dieser neuen Thatsachen und besonders die Entdeckung des Binitroacetonitryls sind, nach meiner Meinung, wichtige Stützen für die Annahme der rationellen Formel der Knallsäure, welche schon längst von Gerhardt vorgeschlagen und neuerdings von Kekulé vertheidigt wurde.

XXX.

Ueber salpetersaures Eisenoxyd.

Von

Robert Wildenstein in Aachen.

Für das krystallisirte salpetersaure Eisenoxyd giebt Ordway die Formel: $Fe_2O_3,3NO_5+18HO$ (dies. Journ. Bd. LIII, p. 64), dagegen fand Hausmann das Salz als $Fe_2O_3,3NO_5+12HO$ zusammengesetzt (Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXXIX, 109). Die beiden Formeln verlangen:

Fe_2O_3	80	19,80	Fe_2O_3	80	22,86
$3NO_5$	162	40,10	$3NO_5$	162	46,28
$18HO$	162	40,10	$12HO$	108	30,86
	404	100,00		350	100,00

und bedingen ersichtlich eine bedeutend von einander abweichende procentische Zusammensetzung des Salzes, welche Differenzen mir Veranlasung gaben, die bei der fabrikmässigen Darstellung der reinen salpetersauren Eisenbeize erhaltenen Krystalle von seltener Vollkommenheit und Grösse näher zu untersuchen. Genannte Beize wird durch Sättigen von wenig verdünnter Salpetersäure mit Eisen und Abdampfen der Lauge bis auf 48—50° Baumé angefertigt. Eine auf diese Art bereitete Lösung im Gewichte von 2½ Ctr. hatte nach Verlauf von 1½ Jahren, in welcher Zeit solche an einem kühlen Orte zufällig gänzlich unberührt gestanden, circa 10 Pfd. würfelförmige vollkommen reine wasserhelle Krystalle abgesetzt (vergl. Schönbein, Pogg. Ann. XXXIX, 141). Dieselben bildeten sich somit aus einer Lösung, welche nur eine höchst geringe Quantität freier Salpetersäure enthielt, während behufs Darstellung der bis jetzt beschriebenen und untersuchten Krystalle der zu krystallisirenden Lösung eine grosse Menge Salpetersäure zugefügt wurde.

Bei der quantitativen Analyse ergaben:

2,027 Grm.	2,0242 $BaOSO_3$	=	NO_5 46,26	p.C.
2,2643 „	2,248 „	=	„ 46,00	„
2,8775 „	0,6537 Fe_2O_3	=	22,72	p.C.

Die Zusammensetzung des Salzes entspricht hiernach in Uebereinstimmung mit der Analyse von Hausmann der oben für dasselbe bereits angeführten Formel:

$$Fe_2O_3, 3NO_5 + 12HO.$$

		Berechnet.	Gefunden.		Hausmann.
Fe_2O_3	80	22,86	32,72		21,47
$3NO_5$	162	46,28	46,26	46,00	46,78
$12HO$	108	30,86	31,02		31,75
	350	100,00	100,00		100,00

XXXI.
Notizen.

1) *Acetylen.*

Das von Berthelot beschriebene Acetylen, C_4H_2, hat Miasnikoff (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXVIII, 330) auf einfache Weise ziemlich reichlich darstellen gelernt.

Wenn rohes Brom- oder Chlorvinyl in eine abgekühlte ammoniakalische Silbernitratlösung geleitet wird, so scheidet sich ein gelbes, später grauwerdendes Pulver neben einem schweren Oel aus. Letzteres ist Bromvinyl, ersteres Silberacetylen. Leitet man dieses Bromvinyl von neuem in die Silberlösung, so bildet sich kein Silberacetylen mehr, wenn nicht der Bromvinyldampf zuvor eine heisse alkoholische Kalilösung passirt hatte. Geschah diess, dann bildet sich Silberacetylen reichlich und Bromvinyl verdichtet sich gar nicht mehr.

Das Silberacetylen ist getrocknet sehr leicht zersetzbar, es explodirt beim Erwärmen, Schlagen, Reiben, in Chlor oder Chlorwasserstoffgas. Mit wässriger Salzsäure entwickelt es brennbares Acetylengas, C_4H_2, mit concentrirter Salpetersäure bildet es einen krystallinischen Körper. Die Zusammensetzung scheint, wenn es sauerstofffrei ist, $C_4H_2Ag_2$ zu sein.

Darnach scheint die Entstehung des Acetylens so vor sich zu gehen: $C_4H_3Br = C_4H_2$ und HBr.

2) *Ueber Arbutin.*

Die in einer früheren Mittheilung (s. dies. Journ. LXXV, 483) angedeuteten Veränderrungsproducte des Arbutins hat A. Strecker (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXVIII, 292) theilweis weiter verfolgt und giebt darüber folgende Notizen.

Binitroarbutin entsteht durch Behandlung des Arbutins mit concentrirter Salpetersäure. Die gelbe Lösung liefert bei Zusatz eines mehrfachen Volums Alkohol hellgelbe dünne Nadeln, die leicht in Wasser, weniger in Weingeist und nicht in Aether sich lösen. Sie bestehen aus $C_{24}H_{14}(NO_4)_2O_{14} + 4\dot{H}$ und verlieren bei 100° ihr Krystallwasser. Erhitzt schmelzen sie und erstarren krystallinisch. Mit Metallsalzen giebt ihre Lösung im Allgemeinen keine Fällungen.

Binitrohydrochinon. Wird die wässrige Lösung des Binitroarbutins mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, so scheiden sich aus der erkaltenden Flüssigkeit glänzende goldgelbe Blättchen von Binitrohydrochinon aus. Dieselben lösen sich in kaltem Wasser wenig, in heissem leicht und ebenso in Alkohol und Aether. Ihre Lösung färbt die Haut purpurroth und wird durch Alkalien veilchenblau; die ammoniakalische Lösung verliert gekocht Ammon, wird purpurroth und lässt beim Verdampfen grüne murexidähnliche Krystalle.

Die gelben Krystalle bestehen aus $C_{12}H_4(NO_4)_2O_4 + 3\dot{H}$ und verlieren ihren Wassergehalt im Vacuo. Ihre Lösung in Wasser fällt Bleizucker braunroth, Sublimat und Quecksilberoxydulsalz nicht, Salpetersäure zersetzt in der Wärme die Krystalle, indem Geruch nach Nitroform entsteht.

Bekanntlich lässt sich Hydrochinon direct nicht in eine Nitroverbindung umwandeln.

[redacted]

Chlor verwandelt das Arbutin in ein Gemenge von den gechlorten Producten des Chinons, unter denen sich auch Monochlorchinon befindet, weil die gelblichen Krystalle die Haut braun färben.

---

3) *Glycyrrhizin ein Glykosid.*

Das aus der russischen Süssholzwurzel nach dem etwas modificirten Verfahren von Lade ausgezogene Glycyrrhizin ist nach v. Gorup-Besanez (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXVIII, 236) ein Glykosid, über dessen Zusammensetzung nur eine wahrscheinliche Formel gegeben ist, da die Analysen nicht gut charaktarisirter Präparate mancherlei Bedenken lassen.

Das möglichst gereinigte Glycyrrhizin ist amorph, gelblich-weiss, bittersüss von Geschmack, schwierig in kaltem, leicht in heissem Wasser, kaltem Alkohol und erwärmtem Aether löslich. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit rothbrauner, Alkali mit rothgelber Farbe. Erhitzt schmilzt es und verbrennt mit russender Flamme. Salpetersäure greift es stark an und bildet in der Wärme eine gelbe krystallisirbare Nitrosäure.

Die wässrige Lösung des Glycyrrhizin wird gefällt durch Chlorbaryum, Bittersalz, Kupfervitriol, Bleiessig und Eisenchlorid. Die Verbindungen sind überbasisch, unkrystallisirt und nur theilweis von constanter Zusammensetzung, daher wenig geeignet, eine Formel des Glycyrrhizin darauf zu gründen.

Die *Bleiverbindung* ist getrocknet blassgelb, unlöslich in Wasser und Alkohol und stimmt am nächsten mit der Formel $C_{48}H_{40}O_{22}\dot{P}b_6 = \dot{P}b_2C_{48}H_{26}O_{18} + 4.(\dot{P}b\dot{H})$.

Die *Kalkverbindung* ist blassgelb und besteht aus $\dot{C}a_6(C_{48}H_{36}O_{18})_2 + 4\dot{H}$.

Einige Stütze für die Formel $C_{48}H_{26}O_{18}$ bietet das Verhalten des Glycyrrhizin gegen Salpeter-Schwefelsäure und Salpetersäure, wodurch ein gelbes in Alkohol und

Aether lösliches Pulver von der Zusammensetzung $C_{48}H_{34}O_{18}$ gebildet wird.

Durch verdünnte kochende Säuren wird das Glycyrrhizin zerspalten in gährungsfähigen Zucker, welcher aber nicht krystallisirt erhalten werden konnte, und in ein braungelbes Harz, welches durch Knochenkohle entfärbt werden kann, was beim Glycyrrhizin nicht gelingt. Das Spaltungsproduct — es mag Glycyrretin heissen — ist unkrystallisirbar und hat keine constante Zusammensetzung.

---

4) *Entschwefelung des Leucins.*

Das im thierischen Organismus vorkommende, wie das künstlich dargestellte Leucin enthalten nach Städeler einen schwefelhaltigen Körper beigemengt, der durch Bleiessig soll entfernt werden können.

v. Gorup-Besanez (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXVIII, 230) hat diess nicht bestätigt gefunden, schlägt aber zur Entschwefelung des Leucins folgendes Verfahren als zweckentsprechend vor.

Man löst Leucin in mässig verdünnter Kalilauge, setzt eine kalische Auflösung von Bleioxyd hinzu und kocht, worauf sich bald Schwefelblei ausscheidet. Das Filtrat von diesem neutralisirt man genau mit Schwefelsäure, dampft zur Trockne und extrahirt den Rückstand mit kochendem Alkohol. Sollte das aus dem kochenden Weingeist in perlglänzenden Blättchen ausgeschiedene Leucin nicht ganz schwefelfrei sein, so wiederholt man die ganze Operation. — Auf dieselbe Weise kann man auch dem Cystin seinen Schwefel entziehen.

Welcher Natur jene schwefelhaltige Beimengung ist, kann der Verf. nicht angeben, das aber hat er geprüft, dass sie nicht Cystin sei.

---

5) *Einfache Darstellung des Glykogens.*

Bei der Injection von kaltem Wasser durch die Pfortader in die Leber bemerkte Gerlach, dass die austretende Flüssigkeit erst rosenroth und dann milchigweiss abfloss. Beide setzten nach einiger Zeit ein weisses flockiges Gerinnsel ab und das Ueberstehende blieb opalisirend. Diese Opalisirung rührt von Glykogen her, und man kann dasselbe nach v. Gorup-Besanez (Ann. der Chem. und Pharm. CXVIII, 227) leicht rein gewinnen, wenn man folgendermassen verfährt.

Die Flüssigkeit wird mit Essigsäure angesäuert, schnell aufgekocht, das Filtrat vom Eiweisscoagulum mit dem doppelten Volum 90procentigen Alkohols vermischt und der flockige Niederschlag mit Alkohol völlig ausgewaschen. Denselben löst man hierauf in Wasser und verfährt genau noch einmal so wie vorher. Dann scheidet sich das Glykogen mit ein wenig Fett verunreinigt aus, wovon man es durch Aether befreit.

Das so gewonnene Glykogen ist schneeweiss, mehlartig, amorph, löst sich auch in kochendem Wasser nur mit Opalisiren. Die Lösung wird durch Eisessig *nicht* gefällt, sondern klarer, durch Jod weinroth.

Die von Klincksieck ausgeführte Analyse führte zu der Formel $C_{12}H_{10}O_{10}$.

---

6) *Verhalten des Bromäthylens zu Brucin.*

Durch Behandlung des Brucins mit Bromäthylen bei 100° erhielt Schad (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXVIII, 207) eine krystallisirte Verbindung, welche beim Umkrystallisiren aus heissem Wasser in perlglänzenden Blättchen sich rein abschied. Dieselbe war geruchlos, schwer in absolutem Alkohol, gar nicht in Aether, leicht in kochendem Wasser löslich und bestand aus $C_{50}H_{30}N_2O_8Br_2$. Brom wurde daraus durch salpetersaures Silberoxyd nur zur Hälfte, durch Kochen mit frisch gefälltem Silberoxyd aber völlig entfernt. Die aus Wasser krystallisirte Verbindung

enthält 6 Atome Wasser, welche bei 100° weggehen. Der Verf. betrachtet sie als das Bromür des *Brucinbromäthylenammoniums*, $\left.\begin{matrix} C_{46}H_{26}O_8 \\ (C_4H_4Br) \end{matrix}\right\} N_2Br + 6\dot{H}$.

Die salzsaure Verbindung, entstanden durch Zusatz von Salzsäure zu dem Filtrat des mit Silbernitrat gefällten Bromürs, giebt mit Platinchlorid einen anfangs flockigen, dann krystallinischen orangegelben Niederschlag $\left.\begin{matrix} C_{46}H_{26}O_8 \\ (C_4H_4Br \end{matrix}\right\} N_2Cl + PtCl_2$.

Wird das Bromür durch Silberoxyd zersetzt, so bildet sich eine stark alkalische Flüssigkeit, welche aus der Luft Kohlensäure anzieht und zu einem zähen Firniss verdampft. Diese Flüssigkeit enthält die Base Brucinvinylammoniumoxydhydrat, $\left.\begin{matrix} C_{46}H_{26}O_8N_2 \\ C_4H_3, H \end{matrix}\right\} O_2$. Denn sättigt man dieselbe mit Chlorwasserstoffsäure und fügt Platinchlorid hinzu, so entsteht ein citronengelber Niederschlag von der Zusammensetzung $C_{50}H_{29}O_8N_2Cl + PtCl_2$.

Sättigt man sie mit verdünnter Schwefelsäure und setzt eben so viel Schwefelsäure hinzu als zur Sättigung verbraucht wurde, so bilden sich beim Verdampfen grosse durchsichtige Krystalle des sauren Sulfats $C_{50}H_{28}O_8N_2\dot{H}\dddot{S} + \dot{H}\dddot{S} + 6\dot{H}$, welche an der Luft zerfallen, und bei 100° 2 Atome und bei 130° die übrigen 4 At. Wasser verlieren.

---

7) *Nicotin und Chlorbenzoyl*

vereinigen sich nach Will (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXVIII, 206) unmittelbar zu einer zähflüssigen Verbindung, die unter wasserfeiem Aether krystallinisch strahlig erstarrt, an feuchter Luft schnell zerfliesst und aus $C_{24}H_{12}NO_2Cl$ besteht. Mit wasserfreiem Aether gewaschen und über Schwefelsäure gebracht erhält sich die krystallinische Beschaffenheit, und so ist die Substanz der Analyse unterworfen.

Wahrscheinlich ist die Verbindung Benzoylnicotinammoniumchlorid, $\left.\begin{matrix}C_{14}H_7\\C_{14}H_5O_2\end{matrix}\right\}NCl$; man kann sie aber auch als das salzsaure Salz der Aminbase Benzoylnicotin ansehen, und dann ist ihre Formel $\left.\begin{matrix}C_{14}H_6\\C_{14}H_5O_2\end{matrix}\right\}NHCl$.

---

8) *Aschenanalyse von Trapa natans.*

Die Asche der Blätter und Fruchtschalen von *Trapa natans* enthalten eine ungewöhnlich grosse Menge von Eisen- und Manganoxyd, während das Wasser des Teichs, in dem sie wachsen, nur wenig davon enthält. v. Gorup-Besanez (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXVIII, 220) betrachtet diese Thatsache als einen Beleg für das Vermögen der Pflanzen, ihre Nahrung sich auswählen zu können, wie es Liebig für die Wasserlinsen annimmt.

Die analytischen Resultate, welche Klincksieck, Stern und Herzogenrath erhielten, sind folgende:

Die aus einem in der Keuperformation belegenen Teich bei Unterbürg im Pegnitzthal unweit Nürnberg gewachsene Pflanze wurde im Mai und Juni vor der Blüthe gesammelt, getrocknet, von den Früchten befreit und gut ausgewaschen. Die Einäscherung geschah erst in der Platinschale, dann in der Muffel bei sehr schwacher Rothgluth.

Die Früchte waren schon ein Jahr abgefallen und auf dem Wasser umhergeschwommen; sie wurden gebürstet und mit Wasser gewaschen, bis sie glänzend waren und wie vorher eingeäschert. Die meisten derselben hatten keinen Kern mehr und ihre innere Schalenschicht war mit einer schwarzen pulvrigen Masse von Eisen- und Manganoxyd überzogen.

Die im Mai gesammelte Pflanze, bei 100° getrocknet, hinterliess 29,64 p.C. Asche, die im Juni gesammelte 15,924 p.C. In beiden Fällen war die Asche braun, enthielt nur Spuren Phosphorsäure und entwickelte mit Salzsäure Chlor.

Die Fruchtschalen, bei 100° getrocknet, gaben 7,754 p.C. Asche, welche sich wie die der ganzen Pflanze verhielt.

Das untersuchte Teichwasser war klar, von neutraler Reaction und 1,0004 spec. Gew. Es hinterliess von 10000 Th. 1,1900 bei 130° getrockneten Rückstand, der nach schwachem Glühen 0,7840 betrug; die Summe der bei Analyse des Wassers erhaltenen Bestandtheile betrug 0,8044.

Die Resultate aller Analysen sind diese: es enthielten

	100 Th. geglühter Rückstand des Teichwassers	der Pflanze im Mai.	der Pflanze im Juni.	d. Fruchtschalen.
$\dddot{\mathrm{Si}}$	1,902	28,66	27,34	4,84
$\overline{\mathrm{Fe}}$	1,119	29,62	23,40	68,60
$\dot{\mathrm{Mn}}\overline{\mathrm{Mn}}$	0,149	7,57	14,70	9,64
$\dot{\mathrm{Ca}}$	42,243	14,91	17,65	9,78
$\dot{\mathrm{Mg}}$	18,088	7,56	5,15	0,91
$\dot{\mathrm{K}}$	9,075	6,89	6,06	1,26
$\dot{\mathrm{Na}}$	9,212	1,41	2,71	0,63
Cl	1,181	0,65	0,46	0,41
$\dddot{\mathrm{S}}$	17,031	2,73	2,53	3,92

---

9) *Ueber den Purpur der Alten.*

Lacaze Duthiers benutzte zu seinen Versuchen über den schon so vielfach untersuchten Farbstoff mehrere Muschelarten, nämlich *Purpurea haemastoma*, *P. lapillus*, *Murex brandaris*, *M. trunculus*, *M. erinaceus*, und gelangte damit zu folgenden Resultaten (*Compt. rend. L*, *p.* 463).

Die Purpurmaterie wird zuerst als farbloser Stoff von einem ziemlich begrenzten Theil des Mantels der Purpurschnecken abgesondert.

Sie ist kein Product einer eigentlichen Drüse, sondern wird von einer an der Oberfläche ausgebreiteten drüsigen Partie abgesondert. Der körnige aber lösliche Inhalt dieses Theils erzeugt den Purpur. Aber nicht nur die Murex und Purpura, sondern die meisten Gasteropoden scheinen auf der Oberfläche ihres Mantels fast an denselben Punkten

[redacted]

eine Substanz abzuscheiden, die in histologischer Beziehung der Purpurmaterie ähnlich ist, aber andere Eigenschaften als diese besitzt. Sie ist bei einigen gefärbt, bei anderen ungefärbt und wird vom Sonnenlichte nicht verändert.

Das Product der Purpurschnecke ist farblos, weiss oder etwas gelblich am lebenden Thier und wird durch Bestrahlung unter Mitwirkung der Feuchtigkeit schön violett, es durchläuft Gelb, Blau, dann Roth und nimmt natürlich auch die Mischfarben grün und violett an, was man besonders im zerstreuten Lichte sehr gut beobachten kann; während aber das Gelb bei längerer Einwirkung ganz verschwindet, bleibt Blau *immer* in ziemlicher Menge zurück, wesshalb der Purpur immer mehr oder weniger violett ist.

Diese Eigenschaft, im Lichte die Farbe zu ändern, gestattet, photographische Bilder mit der Purpurmaterie auf Seide, Battist etc. hervorzubringen; in denselben entspricht das Gelblichgrün dem Weiss, das mehr oder weniger dunkle Violett dem Schwarz der gewöhnlichen Photographien.

Da der Purpur also ohne Einwirkung des Lichts nicht existirt, so mussten die Alten nothwendig diese Eigenschaft desselben gekannt kaben, um so mehr, als Plinius sowohl diese Veränderung erwähnt als auch den vom Verf. bei der Farbeentwickelung stets beobachteten Knoblauch ähnlichen Geruch, und da wir ferner annehmen können, dass sich der Purpur damals wie heute gebildet, und dass sich die Natur der Thiere seitdem nicht verändert habe, so folgt, dass der Purpur der Alten, nicht, wie öfter gesagt wurde, ein rother sondern ein *violetter* Farbstoff war. Cornelius Nepos giebt auch bestimmt an, dass der violette Purpur zuerst am meisten geschätzt war. Seine Nuançen wechselten aber mit der Mode und dem Geschmack, so färbte man z. B. den Stoff zwei Mal, um eine sattere und lebhaftere Farbe zu erhalten, und nannte diesen: *purpura dibapha*. Ebenso kann der Ton verändert werden durch Mischungen verschiedener Muschelspecies. Mit *Murex trunculus* erhält man jedoch ein Blau

fast ohne Roth, aber auch ein Violett. So lange man nur die thierische Substanz als Purpur verwendete, muss die Farbe immer mehr oder weniger dunkelviolett, jedoch näher dem Roth als dem Blau, gewesen sein, als man sie aber durch Mineralfarben ersetzte, wurde sie mehr und mehr roth, und heutzutage versteht man unter Purpur das Roth eines Cardinalmantels.

Die Ursache endlich, warum der Purpur so geschätzt war, ist in seinem Ursprunge zu suchen; als ein Product des Lichts verbleicht er im Lichte nicht, wie das Cochenilleroth und musste selbst unter dem blendenden und lichtreichen Himmel Italiens und des Orients immer seine schöne Farbe behalten.

---

10) *Neues Verfahren, Jod auf trocknem Wege nachzuweisen und zu bestimmen.*

Von S. de Luca.

(Compt. rend. t. XLIX, p. 214.)

Dieses Verfahren, wie das früher (s. dies. Journ. LXI, 137) mitgetheilte, gründen sich auf die Eigenschaft des Broms die Jodüre unter Freiwerden von Jod zu zersetzen, ohne auf die Chlorüre und Bromüre zu wirken. Ich bestimmte desshalb a. a. O. das Jod durch Einwirkung einer titrirten Bromlösung, gegenwärtig führe ich dagegen die Bestimmung auf trocknem Wege und in verschlossenen Gefässen aus. Die Reaction beginnt bei gewöhnlicher Temperatur und wird mit Hülfe der Wärme einer einfachen Lampe vollendet. Das Verfahren ist folgendes:

Man bringt in eine an einem Ende verschlossene Glasröhre etwas trocknes neutrales Jodkalium, oder am besten etwas trocknes, nicht geschmolzenes Jodsilber, lässt dann in die Röhre ein kleines, an beiden Enden ausgezogenes und zugeschmolzenes, Bromdampf enthaltendes Röhrchen herabgleiten, verdrängt die Luft in der Röhre durch trockne Kohlensäure und schmilzt sie schnell zu. Zerbricht man durch einiges Schütteln das Röhrchen mit Bromdampf, so

tritt Zersetzung des Jodürs ein und es entwickeln sich violette Joddämpfe oder das Jod setzt sich krystallisirt an die kälteren Röhrentheile an. Hat man etwas mehr Jodür zu zersetzen, so füllt man umgekehrt dieses in das kleine Röhrchen und die grosse Röhre mit Bromdampf. Beim Oeffnen der Röhre unter Wasser steigt dieses rasch empor, ein Beweis für die vollkommene Absorption des Broms.

Bringt man Cyansilber und Jodür mit Brom auf diese Weise zusammen, so entsteht Jodcyan, das sich beim schwachen Erhitzen in weissen seideglänzenden Schuppen an die kälteren Röhrentheile anlegt. Ist das Jodsilber gegen das Cyansilber im Ueberschuss vorhanden, so beobachtet man sogar violette Joddämpfe.

Dieses Verfahren kann leicht zur Nachweisung des Jods in Regenwässern etc. angewendet werden, man darf dieselben nur mit Silberlösung fällen, und den ausgewaschenen Cl, J oder Br enthaltenden trocknen Silberniederschlag auf die angegebene Weise mit Bromdampf zersetzen.

Um das Jod quantitativ nach diesem Verfahren zu bestimmen, habe ich kleine gewogene Mengen Bromdampf nach und nach mit Jodsilber zusammengebracht; dasselbe ist vollkommen zersetzt, wenn keine violetten Dämpfe mehr zu bemerken sind, oder besser, wenn man die rothgelben Bromdämpfe erscheinen sieht. Die Menge des angewendeten Broms giebt durch Rechnung die in Freiheit gesetzte Jodmenge. Das Resultat kann übrigens dadurch controlirt werden, dass man durch Alkohol das freigewordene Jod auflöst und durch titrirte schweflige Säurelösung bestimmt, oder die dadurch entstehende Jodwasserstoffsäure in Form von Jodsilber wägt.

Das Verfahren ist zwar sehr schwierig, die Ausführung giebt aber genaue Resultate, denn das Jod bleibt frei, ist an allen seinen Eigenschaften zu erkennen, und man hat durch Anwendung verschlossener Gefässe keine Verluste zu befürchten.

---

11) *Ueber das Vorkommen von Vanadin im Eisenerz von Baux (Frankreich).*

Zwischen Arles und Toulon, in der Gemeinde Baux, findet sich ein ziemlich grosses Lager eines eisenhaltigen Minerals, das wegen des bedeutenden Thonerdegehaltes nicht auf Eisen verarbeitet werden kann. Berthier, der dasselbe einmal früher untersuchte, erhielt 52,0 p.C. Thonerde, 27,6 p.C. Eisenoxyd, 20,4 p.C. Wasser und Spuren von Chrom, und Dufrenoy zählte dasselbe daher zu den Gibsiten.

H. Deville (*Compt. rend. XLIX, p.* 210) hat dasselbe von Neuem untersucht und fand folgende Zusammensetzung:

Krystallisirter kohlensaurer Kalk	12,7
Eisenoxyd	34,9
Thonerde etc.	30,3
Wasser	22,1
	100,0

Er fand aber ausserdem darin Kieselsäure, Phosphorsäure (mittelst salpetersaurem Ceroxyd), Titan (?) und beträchtliche Mengen von *Vanadin.*

Das Mineral giebt bei Behandlung mit Aetznatron, dann mit Wasser, um die Thonerde auszuziehen, eine alkalische Lösung, aus der sich farblose reguläre Oktaëder (Winkel 109° 15′ oder 109° 20′) ausschieden, die der Verf. anfänglich für die dem Fremy'schen Kalialuminat entsprechende Natronverbindung hielt, von der die Analyse jedoch zeigte, dass sie ein vanadinsaures Natron ist, mit 47,8 p.C. oder 12 Aeq. Wasser. Es färbt sich beim Lösen in Salzsäure roth und entwickelt Chlor. Die Krystalle geben mit Phosphorsalz in der Reductionsflamme eine schöne grüne Perle, mit Salpeter die charakteristische orangegelbe Farbe. Ausserdem beweisen alle Reagentien auf nassem Wege das Vorhandensein von Vanadinsäure. Man kann durch Ueberschichten der Mutterlauge mit concentrirtem Alkohol die Bildung dieser Krystalle sehr erleichtern.

Um das Vanadin aus dem Eisenerz von Baux abzuscheiden, zieht man durch Salzsäure daraus den Kalk aus, pulverisirt und mischt es mit der Hälfte seines Gewichts Aetznatron, befeuchtet mit etwas Wasser, damit das Natron die Masse gleichmässig durchdringe, und erhitzt sie in einem gusseisernen Gefäss bis zum Rothglühen. Man laugt nun die Masse mit kochendem Wasser aus, filtrirt das feinzertheilte Eisenoxyd ab und leitet Schwefelwasserstoff ein, wodurch anfangs die Thonerde gefällt wird, dann

aber die Lösung sich langsam dunkelroth färbt (wie übermangansaures Kali), indem sich Natronsulfovanadat bildet. Die Lösung giebt mit Schwefelsäure oder Essigsäure beim Kochen einen Niederschlag von braunem Schwefelvanadin, das durch Rothglühen sich in geschmolzene Vanadinsäure umwandelt.

Die schönen Farben, welche die Vanadinverbindungen zeigen, lassen vermuthen, dass es auf billigere Weise und in grösserer Menge als bisher dargestellt, technische Verwendung, wie etwa in der Porcellanfabrikation, wird finden können.

---

12) *Vanadin im Thon von Gentilly (Frankreich).*

P. Beauvallet (*Compt. rend. t. XLIX, p.* 301) erhielt beim Schmelzen des Thones von Gentilly mit kohlensaurem Natron eine blaugrün gefärbte Masse, deren Färbung nicht von Mangan, sondern, wie die Analysen zeigten, von Vanadin herrührte.

Um es daraus darzustellen, schlägt der Verf. folgendes Verfahren vor. Man lässt den gebrannten, zerstossenen Thon mit 3 p.C. kohlensaurem Natron und einer genügenden Menge Wasser einige Stunden kochen und filtrirt die Kieselsäure, Thonerde und fast alle Vanadinsäure enthaltende Flüssigkeit ab, übersättigt mit Schwefelsäure, dann mit Ammoniak und setzt Schwefelammonium zu. Nach zweistündiger Digestion filtrirt man die Thonerde und Kieselsäure ab und setzt zu der das Vanadin als Schwefelvanadin-Schwefelammonium enthaltenden Flüssigkeit Essigsäure in Ueberschuss, wodurch besonders beim Kochen der Lösung das Schwefelvanadin herausfällt. Dieses Sulfür giebt beim Rösten in der Rothgluth die Vanadinsäure.

Oder man verfährt auf folgende Weise, um das Vanadin aus der Natronlösung abzuscheiden. Man kocht die Lösung mit überschüssigem Chlorammonium, bis sich kein Ammoniak mehr entwickelt, filtrirt Kieselsäure und Thonerde ab und versetzt das Filtrat mit Gerbsäurelösung, wodurch ein voluminöser schön blauschwarzer Niederschlag von gerbsaurem Vanadin entsteht, der beim Rösten in der Rothgluth gleichfalls Vanadinsäure zurücklässt.

Terreil hat nach dieser Methode verschiedene Thone aus der Umgebung von Paris behandelt, darin aber kein Vanadin gefunden, wohl aber Titansäure und Tantalsäure daraus abgeschieden.

XXXII.
Ueber das Amylen und einige damit isomere Substanzen.

Von

A. Bauer.

(Aus dem 48. Bd. d. Sitzungsber. d. kais. Acad. d. Wissensch. zu Wien. Vom Verf. mitgetheilt.)

Zur Darstellung des Amylens C_5H_{10} sind mehrere Wege angegeben worden. Gewöhnlich bedient man sich zur Bereitung dieses Körpers des Chlorzinks, welches mit Amylalkohol erhitzt eine ziemlich beträchtliche Menge von Amylen liefert. Bevor ich auf den eigentlichen Gegenstand meiner Abhandlung, die dem Amylen isomeren Körper und ihre Entstehungsweise betreffend, übergehe, will ich mir erlauben Einiges über die Darstellung des Amylens überhaupt vorauszuschicken.

Meiner Erfahrung gemäss ist es zur Darstellung des Amylens am zweckmässigsten nicht eine Lösung von Chlorzink, sondern festes geschmolzenes Chlorzink anzuwenden.

Der zur Darstellung des Amylens zu verwendende Amylalkohol muss natürlicherweise durch fractionirte Destillation gereinigt sein. Es mag hier erwähnt werden, dass die Destillation des Amylalkohols mit einigen Schwierigkeiten verbunden ist und zwar, dass der Siedepunkt des Amylalkohols meistens kein sehr constanter ist. Pasteur hat gezeigt, dass der Amylalkohol ein Gemenge zweier sich in ihren meisten Eigenschaften gleichen Alkohole sei, deren einer die Polarisationsebene zu drehen vermag, der andere jedoch nicht.

Der drehende Alkohol hat nur einen Siedepunkt von 128° C., während der nicht drehende bei 132° C. kocht. Da aber beide mit einander innig gemengt sind, so beginnt der reine Amylalkohol gewöhnlich bei 128° C. zu

sieden und sein Siedepunkt steigt sehr gleichförmig und höchst langsam auf 132° C. Pasteur*) giebt an, dass der active Amylalkohol, dargestellt aus amylschwefelsaurem Baryt, welcher 15—20 Mal umkrystallisirt wurde, in einer 50 Centim. langen Röhre eine Drehung von 20° nach Links zeigte. Ich habe hier in Wien Kartoffelfuselöl gekauft und es auffallend stark drehend gefundeu. Der Destillation unterworfen beobachtete ich, dass, nachdem alles was unter 125° destillirte, von dem Rest noch etwa ⅓ bei 127—129° C. überging. Dieser Theil des Fuselöls wurde noch zwei Mal fractionirt und in dem bei 128° C. übergegangenen Theil mittelst des Soleil'schen Polarisationsinstrumentes die Drehung bestimmt und für eine 500 Mm. lange Röhre gleich 15° gefunden also fast eben so gross wie die von Pasteur für vollkommen gereinigten activen Amylalkohol angegeben wird.

Der dritte Drittheil des Fuselöls destillirt zwischen 128 und 132°, meist bei letzterer Temperatur über und war auch durch mehrmalige Destillation noch nicht reiner inactiver Amylalkohol geworden, dreht jedoch die Polarisationsebene schwächer als der bei 128° kochende Theil.

Behufs der Darstellung des Amylens ist es am zweckmässigsten, 1½ Theile geschmolzenes Chlorzink in einem früher erhitzten eisernen Mörser so fein als möglich zu stossen und das Pulver in einem geräumigen Ballon mit 1 Theil Amylalkohol zu übergiessen. Das Gemenge lasse man nun unter öfterem Umschütteln mehrere Tage stehen, wobei sich eine Menge Chlorzink im Alkohol auflöst und diesen in eine dicke Flüssigkeit verwandelt. Bevor man zur Destillation schreitet, schüttelt man noch gut um, damit ja alle Klumpen von Chlorzink, die sich immer bilden, zerstört und besonders die Wände des Glasballons gleichförmig mit Amylalkohol befeuchtet werden, da sonst bei der Destillation der Ballon unfehlbar zerspringen würde.

Bei der Destillation beobachtet man folgende Erscheinungen: Bei 70—80° C. beginnt das Chlorzink auf den Amylalkohol zu reagiren und die Dämpfe von Amylen

*) *Compt. rend. XLI, 296* u. dies. Journ. LXVII, 195.

destilliren sehr regelmässig mit Wasserdämpfen und etwas Fuselöl gemischt. Bald bildet sich aber ein brauner Schaum an der Oberfläche der Flüssigkeit und das Kochen wird unter Entwickelung von kleinen Bläschen ein sehr allgemeines.

Die Temperatur steigt hierbei auf 130—140° und jetzt ist dem Processe die grösste Aufmerksamkeit zuzuwenden, denn in dem Maasse als das Thermometer steigt, bildet sich auch ein dichter Schaum an der Oberfläche der Flüssigkeit, der immer höher und höher steigt und es eben nothwendig macht, dass ein grosses Gefäss angenwendet wird.

Ist der Moment der Schaumbildung eingetreten, so kann man die Operation ruhig unterbrechen, die ganze Menge des gebildeten Amylens ist bereits überdestillirt. Uebrigens ist zu bemerken, dass bei dieser Gelegenheit im Momente, in welchem das Thermometer 150—160° C. erreicht hat, meistens ein so heftiges Steigen und Dampfentwickeln eintritt, dass man schleunigst den Ballon vom Kühlrohre trennen muss, um nicht durch die massenhaft entwickelten heissen Dämpfe ein theilweises Herausschleudern des Destillats hervorzurufen. Das Destillat wird in einer mit Kochsalz und Eis möglichst gut gekühlten Vorlage aufgesammelt, in welche die Dämpfe überdiess durch eine mit Wasser gut gekühlte Liebig'sche Röhre streichen.

Um aus dem Destillate, welches aus Amylen, aus mehreren ihm isomeren Körpern, aus Wasser und unzersetztem Fuselöl besteht, das Amylen möglichst vollständig und rein zu gewinnen, unterwirft man dasselbe vorerst der Destillation im Wasserbade, wobei man in der Vorlage alles auffängt, was im Wasserbade, also unter 100° C. überdestillirt.

Das so erhaltene Destillat wird nun mit Stücken von geschmolzenem Chlorcalcium geschüttelt, dann wieder im Wasserbade destillirt und alles aufgefangen was unter 60° C. übergeht. Diese Menge wird nun mit einigen Stückchen Natriummetall versetzt und nochmals destillirt, wobei man nur das unter 45° C. übergegangene als Amylen sammelt.

Uebrigens ist das so erhaltene Amylen noch nicht vollkommen rein, sondern stets mit einer nicht unbeträchtlichen Menge von Amylwasserstoff C_5H_{12} gemengt, welcher bei 30° C. siedet und somit nur sehr schwer vollkommen vom Amylen, dessen Siedepunkt 35° C. ist, getrennt werden kann.

Unterwirft man den im Wasserbade nicht überdestillirten Theil der weiteren fractionirten Destillation, so können hieraus noch mehrere andere dem Amylen isomere Körper abgeschieden werden.

Die Beobachtung der Siedetemperatur bei dieser Destillation liess folgendes wahrnehmen: Anfänglich stieg die Temperatur rasch von 100° auf 130—132° und erhielt sich lange Zeit bei dieser Höhe, wobei reiner, durch die Einwirkung des Fuselöls nicht veränderter Amylalkohol destillirte.

Das Thermometer erhob sich hierauf langsam auf 160° C. und blieb lange in der Nähe dieser Temperatur stehen.

Es destillirt hierbei Balard's *Paramylen* $C_{10}H_{20}$ über.

Inzwischen war der aus dem Ballon von der Darstellung des Amylens herrührende Rückstand mit warmem Wasser behandelt worden, wodurch sich die halb teigige Masse theilweise löste, während ein dickflüssiges Oel sich an der Oberfläche der Flüssigkeit abschied. Diess wurde mit dem über 170° C. kochenden Theil des Destillates vereinigt und mit demselben der weiteren Destillation unterworfen.

Rasch aufwärts steigend erreichte das Thermometer die Temperatur von 240° und erhielt sich lange zwischen 240 und 250° C. Der bei dieser Temperatur übergegangene Theil wird zur weiteren Untersuchung besonders aufgefangen.

Der Kochpunkt des Rückstandes stieg indess immer mehr und mehr und erreichte endlich 390° C. Es wurde schliesslich ein unter geringer Zersetzung bei 390—400° C. übergegangenes Product aufgesammelt.

Jene bei dieser Destillation erhaltenen Flüssigkeiten welche vermuthen liessen, einen constanten Siedepunkt zu besitzen, wurden einer weiteren fractionirten Destillation unterworfen, wobei so lange Stückchen von Natriummetall hinzugesetzt wurden, als diese noch durch die Erwärmung sich auflösten. Es ist diess das einzige Mittel, um den erhaltenen Kohlenwasserstoff zu reinigen.

In Folgendem sind die Eigenschaften dieser Producte und ihre chemische Zusammensetzung angegeben.

Amylen, C_5H_{10}.

Die Eigenschaften des Amylens sind wohl durch die Arbeiten Balard's, Cahours' u. A. zur Genüge bekannt.

Die Dichte desselben fand ich bei 0° gleich 0,6633. Diese Bestimmung wurde, so wie alle anderen unten noch mitgetheilten Dichtenbestimmungen, mittelst eines mit Eis umgebenen Pyknometers vorgenommen. Das Lichtbrechungsvermögen wurde von meinem Freunde Herrn Dr. Adolf Weiss von diesem, sowie bei allen gleich zu beschreibenden Körpern vorgenommen und folgende Zahlen gefunden:

$n_b = 1,3716$, $n_n = 1,3735$, $n_{\mathfrak{E}} = 1,3750$, $n_{\mathfrak{g}} = 1,3760$*).

Diamylen (*Paramylen*).

Balard hatte schon einen bei 160° C. kochenden Kohlenwasserstoff aus den mit dem Amylen aus dem Fuselöl sich bildenden Körpern abgeschieden, dessen Analyse mitgetheilt und mit Rücksicht auf diese und seine Dampfdichte ihm die Formel $C_{10}H_{20}$ gegeben.

Ich fand den Siedepunkt dieses Körpers gleich 165° C. und seine Dichte bei 0° gleich 0,7777.

Für das Lichtbrechungsvermögen ergab sich:

$n_b = 1,4216$, $n_n = 1,4213$, $n_{\mathfrak{E}} = 1,4243$, $n_{\mathfrak{g}} = 1,4254$.

---

*) Das n_b $n_{\mathfrak{E}}$ n_n ... bedeutet wie immer die Brechungsexponenten der Linien b, $\mathfrak{E}$, n, ... für die Bezeichnung dieser Linien (s. Sitzungsber. d. kais. Acad. XXXIII, p. 589 ff. und XLIII, p. 209).

Ich glaube es wäre zweckmässig, mit Rücksicht auf die unten zu beschreibenden Körper diesen Kohlenwasserstoff *Diamylen* zu nennen.

Das Diamylen brennt mit schöner, weisser Flamme, riecht angenehm obstartig, löst sich fast in allen Verhältnissen in Alkokol und Aether, sowie in einem Gemisch von beiden. Aus der alkoholischen Lösung wird es durch Wasser gefällt. *Salpetersäure* wirkt sehr energisch darauf ein und bildet Substitutionsproducte.

Brom verbindet sich mit demselben unter heftiger Temperaturerhöhung. Es wird über diese Reaction unten das Nähere mitgetheilt werden.

Triamylen, $C_{15}H_{30}$.

Aus dem bei 240—250° C. destillirten Theil der Flüssigkeit wurde durch wiederholte Fractionirung eine ziemlich beträchliche Menge eines bei 245—248° C. siedenden Products erhalten, welches der Analyse unterworfen folgende Resultate gab:

I. 0,262 Grm. Substanz gaben 0,8145 Grm. Kohlensäure und 0,3375 Grm. Wasser.

II. 0,266 Substanz gaben 0,829 Grm. Kohlensäure und 0,3445 Grm. Wasser.

100 Theile enthalten demnach:

	Gefunden.		Berechnet.
	Anal. I.	Anal. II.	
Kohlenstoff	84,7	84,99	85,7
Wasserstoff	14,3	14,5	14,3
	99,0	99,5	100,0

Diese Zahlen zeigen, dass der vorliegende Körper wie zu erwarten war, dem Amylen isomer ist. Die Bestimmung der Dampfdichte ergab folgende Resultate:

Gewicht des Ballons mit Luft	39,7275
Gewicht des Ballons mit Dampf	60,9775
Temperatur der Wage	16,5° C.
Temperatur beim Einschmelzen	305° C.
Capacität des Ballons	365 C.C.
Volum der zurückgebliebenen Luft	4,5 C.C.
Barometerstand	736 Mm.

Hieraus berechnet sich die Dampfdichte gleich 7,6. Diese Zahl ist aber drei Mal so gross als die für die Dampfdichte des Amylens auf eine Condensation von 4 Volumen berechnete, das ist 7,4.

Die Zusammensetzung dieses Körpers wird demnach durch die Formel $C_{15}H_{30}$ ausgedrückt, und ich schlage vor, diesen Körper *Triamylen* zu nennen.

Das Triamylen ist eine farblose Flüssigkeit von eigenthümlichem an das Terpentinöl erinnernden Geruch. Es ist in Wasser unlöslich, mit Alkohol nicht in allen Verhältnissen mischbar und zwar nur in einem Ueberschusse desselben löslich, leichter löslich in Aether und einem Gemenge aus Alkohol und Aether.

Es brennt mit heller, weisser und russender Flamme.

Seine Dichte ist gleich 0,8139. Das Lichtbrechungsvermögen:

$n_b = 1{,}4585$, $n_D = 1{,}4500$, $n_\alpha = 1{,}4512$, $n_\beta = 1{,}4525$.

Tetramylen, $C_{20}H_{40}$ (?).

Schon Balard hat die Existenz eines Kohlenwasserstoffes wahrscheinlich gemacht, der der Formel $C_{20}H_{40}$ entspricht. Nach meinen Versuchen dürfte derselbe unter den bei 390—400° destillirten Producten zu suchen sein.

Ich war nicht in der Lage, die Dampfdichte des bei 390 bis 400° C. übergegangenen Theiles zu bestimmen, habe aber nichtsdestoweniger den so hoch siedenden Körper durch mehrmaliges Destilliren im luftleeren Raume gereinigt und analysirt.

Die Analysen, deren Mittheilung wohl überflüssig erscheinen dürfte, stimmten mit der empirischen Formel des Amylens überein. Die Dichte der dicken und schwach bräunlichen Flüssigkeit wurde bei 0° gleich 0,8710 gefunden. In Alkohol ist diese Flüssigkeit nur schwer, in Aether und einem Gemische aus Alkohol und Aether leichter löslich.

Der von mir vorgeschlagenen Nomenclatur entsprechend müsste diesem Körper, wenn ihm die Formel $C_{20}H_{40}$ zukommt, der Name *Tetramylen* gegeben werden.

Es wären somit alle die dem Amylen polymeren Körper mit dem Namen Polyamylene zu bezeichnen.

Ueber die Ursache der Bildung der Polyamylene.

Um die Ursache zu erforschen, welche die Bildung der verschiedenen dem Amylen isomeren Körper veranlasst, wurden mehrere Versuche angestellt.

Vorerst wurde ganz reines Amylen in eine Röhre eingeschmolzen und für sich zuerst während nahezu 100 Stunden im Wasserbade, dann aber durch 8—10 Stunden im Oelbade auf mehr als 300° C. erhitzt.

Beide Versuche zeigten, dass das Amylen hierdurch nicht verändert werde.

Nachdem also festgestellt war, dass blosse Hitze keine Umwandlung des Amylens in die höher siedenden isomeren Producte veranlassen kann, wurden mehrere andere Versuche vorgenommnn, die ich nun kurz beschreiben will.

Einwirkung von Chlorzink auf Amylen.

Vollkommen reines mit Natrium digerirtes und zu wiederholten Malen fractionirtes Amylen wurde mit festem, geschmolzenen Chlorzink in eine Glasröhre eingeschmolzen und diese durch 36 Stunden im Wasserbade auf 100° C. erwärmt.

Nach dieser Zeit wurde die Röhre geöffnet, das Amylen herausgenommen und der Destillation unterworfen. Die Hauptmasse destillirt als unverändertes Amylen bei 35° C. über.

Der Siedepunkt stieg aber gegen Ende der Destillation bis 160° C. und hielt sich bei dieser Temperatur einige Zeit constant, stieg dann sehr langsam bis 170° und noch weiter. Bei 250° war noch nicht alles übergegangen aber die geringe Menge des Rückstandes machte eine weitere Beobachtung des Siedepunktes unmöglich.

Der bei 160° C. übergegangene Theil wurde nach nochmaliger Destillation der Analyse unterworfen, ebenso die bei ungefähr 200° C. überdestillirte Partie. Folgendes sind die Resultate der Analyse:

Substanz I. vom Siedepunkt 160°: 0,2185 Grm. Substanz gaben 0,688 Grm. Kohlensäure und 0,2920 Grm. Wasser.

Substanz II. vom Siedepunkt 250°: 0,266 Grm. Substanz gaben 0,829 Grm. Kohlensäure und 0,3445 Grm. Wasser.

100 Theile enthalten demnach:

	Gefunden.		Berechnet.
	I.	II.	
Kohlenstoff	85.7	84,99	85,8
Wasserstoff	14,3	11,7	14,8

Diese Zahlen stimmen mit der für die Formel C_5H_{10} berechneten annähernd überein.

Eine Bestimmung der Dampfdichte ergab folgende Resultate:

Gewicht des Ballons mit Luft	72,4115
Gewicht des Ballons mit Dampf	73,2975
Temperatur der Wage	13,5° C.
Temperatur beim Einschmelzen	255° C.
Capacität des Ballons	385 C.C.
Zurückgebliebenes Luftvolum	2 C.C.
Barometerstand	748 Mm.
Hieraus berechnet sich die Dampfdichte =	5,09

Es ist dieselbe also doppelt so gross wie die des Amylens und die untersuchte Substanz mithin mit dem Diamylen oder Balard's Paramylen identisch.

Für dieses berechnet sich die Dampfdichte auf eine Condensation von 4 Volumen gleich 4,9, Balard fand 5,8.

Hierauf wurde anstatt des festen Chlorzink eine concentrirte Lösung dieses Körpers angewendet und diese durch mehrere Tage mit dem Amylen in einem zugeschmolzenen Rohre erhitzt.

Nach dem Aufbrechen der Röhre wurden die zwei Flüssigkeitsschichten mittelst eines Trichterchens von einander getrennt und das Amylen der Destillation unterworfen.

Es hatte seinen Siedepunkt nicht verändert, jedoch den ihm eigenthümlichen, an faulen Kohl erinnernden Geruch verloren.

Es ist zu bemerken, dass P. Duroy*), der sich viel mit Amylenbereitung beschäftigt, beobachtet hat, dass das mittelst Chlorzinklösung aus Amylalkohol abgeschiedene Amylen weniger riecht als das mit festem Chlorzink dargestellte.

Es scheint also hieraus hervorzugehen, dass der Geruch des Amylens nicht eine demselben eigenthümliche Eigenschaft sei, sondern von einer kleinen Menge dasselbe begleitenden Verunreinigung herrühre.

Einwirkung von Schwefelsäure auf Amylen.

Concentrirte Schwefelsäure wurde mit Amylen in einer Glasröhre eingeschmolzen und diese durch 48 Stunden der Temperatur von 100° C. ausgesetzt. Nach Verlauf dieser Zeit war die ganze Masse dunkel gefärbt und die Schwefelsäure durch eine grosse Menge ausgeschiedener Kohle schwarz und fest geworden, beim Aufbrechen der Röhre entwich eine grosse Menge schwefliger Säure.

Der flüssig gebliebene Theil des Röhreninhaltes wurde herausgenommen, mit Kalilösung gewaschen und nach dem Trocknen mit Chlorcalcium der Destillation unterworfen. Unverändertes Amylen war fast keines mehr vorhanden. Das Thermometer stieg bei der Destillation sogleich auf 160° und höher. Da nur wenig Substanz der gänzlichen Zerlegung unter Abscheidung von Kohle entgangen war, so kann der Siedepunkt der zu folgender Analyse verwendeten Masse nicht angegeben werden. Die Analyse ergab folgende Resultate:

0,227 Grm. Substanz gaben 0,699 Grm. Kohlensäure und 0,2915 Grm. Wasser.

100 Theile enthalten demnach:

	Gefunden.	Berechnet.
C_5	84,1	85,7
H_{10}	14,3	14,3
	98,4	100,0

Man sieht demnach, dass auch durch Erhitzen mit Schwefelsäure eine dem Amylen isomere Substanz erhalten wurde, und es wird gleichzeitig aus der energischen

*) *Journ. de Pharm. T. XXXI.*

Wirkung der Schwefelsäure auf das Amylen klar, warum es nicht zweckmässig ist, sich zur Darstellung des Amylens der Reaction der Schwefelsäure auf das Fuselöl zu bedienen. Derselbe Versuch wurde mit verdünnter Schwefelsäure wiederholt, wobei aber keine Veränderung des Amylens wahrgenommen werden konnte.

Einwirkung einiger anderer Substanzen auf Amylen.

Es wurden ferner Amylen in einer Röhre mit festem und in einer zweiten mit einer Lösung von Kochsalz, dann in einer dritten mit Chlorcalcium und in einer vierten mit einer Lösung von Chlorcalcium, endlich in einer fünften mit reinem Wasser eingeschmolzen und diese Röhren sowohl durch nahezu 100 Stunden im Wasserbade als auch durch 16 Stunden im Oelbade auf etwa 150° C. erwärmt, ohne dass nach dem Aufbrechen derselben eine Veränderung des Amylens hätte wahrgenommen werden können. Nur eine Röhre mit Chlorcalcium liess eine jedoch zweifelhafte Spur eines hoch siedenden Products im Destillationsgefässe zurück.

Es geht somit aus diesen Versuchen hervor, dass die Veränderung des Amylens in die ihm polymeren Kohlenwasserstoffe unter dem Einflusse stark wasserentziehender Mittel erfolgt, und es wäre sehr wünschenswerth, diese Versuche auf die dem Amylen homologen Kohlenwasserstoffe auszudehnen.

Reaction des Broms auf die Polyamylene.

Giesst man Brom tropfenweise zu Amylen, so wird bekanntlich nach Cahours Bromamylen $C_5H_{10}Br_2$ gebildet.

Es schien mir interessant die Einwirkung des Broms auch auf die höheren dem Amylen isomeren Körper kennen zu lernen.

Lässt man Brom tropfenweise zu irgend einem der oben beschriebenen Körper treten, so beginnt sogleich eine sehr heftige Reaction. Aehnlich wie beim Amylen verbindet sich jeder Tropfen des Broms mit dem Kohlenwasserstoff unter Zischen und heftiger Temperaturerhöhung.

Es entwickeln sich sogleich Dämpfe von Bromwasserstoff, anfänglich bleibt die Masse ungefärbt, denn die braune Farbe des Broms verschwindet sogleich, wenn es mit dem Kohlenwasserstoff in Berührung kommt. Bald nimmt aber die Flüssigkeit eine violette Farbe an, die bei fortgesetzter Zugabe von Brom in blauschwarz und endlich in schwarz übergeht. Diese Farbenänderung ist durch Abscheidung von Kohle hervorgerufen, indem schliesslich, wenn man so lange Brom hinzugiebt, als noch eine Reaction erfolgt, der Hauptprocess der vor sich geht der ist, dass sich Bromwasserstoff bildet und Kohle abscheidet.

Umgiebt man das Gefäss, in welchem man das Brom auf den Kohlenwasserstoff einwirken lässt, mit Eiswasser, so geht der Process weit ruhiger vor sich und die Entwickelung von Bromwasserstoff ist bei weitem nicht so reichlich, wie wenn man die Reaction bei gewöhnlicher Temperatur vornimmt.

Auch ist die Bromwasserstoffentwickelung desto heftiger, je höher zusammengesetzt der Kohlenwasserstoff ist. Nimmt man aber das Gefäss, in welchem man, während es mit Eis oder einer Frostmischung umgeben war, das Brom hat auf den Kohlenwasserstoff einwirken lassen, heraus und hält es nur einige Minuten an der Luft, so treten bei 14—16° C. sogleich die oben beschriebenen Erscheinungen ein.

Bromwasserstoff entwickelt sich unter heftigem Aufschäumen, und schliesslich wird massenhaft Kohle abgeschieden. Um zu untersuchen, ob es überhaupt möglich ist, das Brom ohne Bromwasserstoffentwickelung mit den Polyamylenen zu verbinden, wählte ich das Diamylen, $C_{10}H_{20}$ (Paramylen), und liess das Brom auf die ätherische Lösung desselben einwirken. Bei gewöhnlicher Temperatur oder blos durch kaltes Wasser gekühlt trat ebenfalls reichliche Bromwasserstoffentwickelung ein. Als ich jedoch die Reaction in einem langhalsigen Ballon vornahm, der tief in einer Frostmischung aus Kochsalz und Eis steckte, in der eine Temperatur von —17° C. herrschte, war gar keine Gasentwickelung bemerkbar. Um die Menge des Broms zu bestimmen, welche zugegeben wurde, war

dieses in eine graduirte Glasröhre gebracht worden, nachdem das Gewicht eines Cubikcentimeters ermittelt war. 16 Grm. Diamylen wurden in Aether gelöst angewendet und etwa 18 Grm. Brom waren erforderlich, um, nachdem die ersten Tropfen immer sogleich entfärbt wurden, endlich eine bleibende rothe Färbung hervorzurufen. Zugleich hatte sich die Flüssigkeit in zwei Theile gesondert. Einen unteren, welcher aus dem Bromür des Diamylens, durch einen Ueberschuss von Brom stark rothbraun gefärbt, bestand und einen oberen, der eine ebenfalls aber schwach roth gefärbte ätherische Lösung von Bromür war.

Die verwendeten 18 Grm. Brom und 16 Grm. $\text{C}_{10}H_{20}$ entsprechen nahezu der Formel $\left.\begin{matrix}\text{C}_{10}H_{20}\\ Br_2\end{matrix}\right\}$

Ich liess nun noch einmal so viel Brom zutropfen, wodurch die Menge der unteren Schicht sich sehr vermehrte.

Es scheint also, dass das Bromür des Diamylens mit überschüssigem Brom vermischt, in Aether nicht löslich ist.

Nun liess ich einige Zeit stehen, um dem Kohlenwasserstoff zu gestatten, sich vollständig mit dem Brom zu verbinden und schüttelte dann mit eiskalter Kalilösung. Es trat Entfärbung ein und die Masse trennte sich anfänglich in drei Schichten; eine davon war eine wässrige Lösung von Bromkalium und Kali, die andere ein Gemenge von Brom mit dem Bromür des Kohlenwasserstoffes und die dritte eine ätherische Lösung des Bromürs.

Sobald aber Entfärbung eingetreten, mithin alles überschüssige Brom verschwunden war, konnten auch nur noch zwei Schichten beobachtet werden, eine schwere, wässrige und eine leichte: die ätherische Lösung des Bromürs. Beide Schichten wurden im Scheidetrichter getrennt und dann das Bromür zu wiederholten Malen mit Eiswasser geschüttelt und gewaschen, schliesslich von einer Frostmischung umgeben, durch Chlorcalcium getrocknet.

Das getrocknete reine Bromür ist nun der Zersetzung unter Bromwasserstoffentwickelung nur sehr wenig unterworfen. Die ganze Masse konnte zur Vertreibung des

Aethers im Wasserbade erwärmt werden, und nur nach dem etwas stärker erhitzt wurde, trat Schwärzung und Zersetzung ein.

Diese Analyse dieser Substanz ergab Zahlen, welche mit der für die oben aufgestellte Formel $C_{10}H_{20}Br_2$ sehr nahe übereinstimmten.

Dieses *Bromür des Diamylens* ist eine fast farblose mit russender und mit einem grünen Rande eingesäumter Flamme brennende Flüssigkeit, besitzt einen etwas scharfen aber angenehmen fast obstartigen Geruch. In Aether, Alkohol, sowie in einem Gemische beider ist es leicht löslich. Der Siedepunkt kann eben so wenig als die Dampfdichte angegeben werden, da die Substanz in hohem Grade der Zersetzung durch die Wärme unterworfen ist. Auf trocknes essigsaures Silberoxyd wirkt das Diamylenbromür sehr heftig ein und ich habe den hierbei stattfindenden Process, der wohl zur Darstellung eines Glykols Anlass geben wird, zum Gegenstande meiner Untersuchungen gemacht.

Eben so wie das Diamylen kann auch das Triamylen bei niederer Temperatur und in ätherischer Lösung ohne Bromwasserstoffentwickelung mit Brom verbunden werden; das erhaltene Bromür kann aber nicht rein dargestellt werden, da es sich schon bei Temperaturen unter 0° heftig zersetzt. Ich habe es bei — 15° C. mit festem essigsauren Silberoxyd zusammengebracht, wodurch bedeutende Temperaturerhöhung und dadurch bedingte theilweise Zersetzung eintrat.

Auch diese Reaction wird Gegenstand einer späteren Untersuchung sein.

Mit Vergnügen ergreife ich schliesslich die Gelegenheit, um Herrn Professer Schrötter für die Güte, mit der er mir alle Mittel seines Laboratoriums zur Ausführung meiner Untersuchungen zur Verfügung stellte, meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

XXXIII.
Ueber einige Reactionen des Bromamylens $C_5H_{10}Br_2$.

Von

A. Bauer.

(Aus dem 48. Bd. d. Sitzungsber. d. kais. Acad. d. Wissensch. zu Wien. Vom Verf. mitgetheilt.)

Mit Untersuchungen über das Amylenoxyd beschäftigt, war ich genöthigt, grössere Quantitäten von Bromamylen darzustellen und benutzte diese Gelegenheit, um auch diesen Körper näher zu studiren, da über denselben ebenso wie über seine Derivate, ausser den kurzen Mittheilungen von Cahours*), nur wenig bekannt geworden ist. Der Umstand, dass der Amylenglykol sowohl als insbesondere das Amylenoxyd in manchen Reactionen ein wesentlich anderes Verhalten zeigen, wie ihre Homologen niederer Ordnung, bewog mich, dem Bromamylen eine grössere Aufmerksamkeit zu schenken, indem vermuthet werden konnte, dass auch dieser Körper sich in mancher Beziehung anders verhält, als die ihm homologen Bromverbindungen. Man kann in der That beim Bromamylen beobachten, dass es sich in einer ganzen Reihe von Reactionen auf zweierlei Arten zerlegt.

Einmal sieht man das Molekül C_5H_{10} als Radical austreten, ein anderes Mal hingegen scheidet sich ein Aequivalent Wasserstoff vom Amylen und wird durch Brom ersetzt, es entsteht das gebromte Amylen C_5H_9Br, welches selbst wieder wie das Amylen als zweiatomiges Radical auftritt.

---

*) *Compt. rend. de l'Acad. XXXI*, *294*. *Ann. de Chim. et de Phys. (3.) XXXVIII*, *90* u. dies. Journ. XVII, 213.

Einwirkung von essigsaurem Kali oder essigsaurem Silberoxyd auf das Bromamylen.

Die Einwirkung des essigsauren Silberoxyds sowol als die des essigsauren Kalis auf Bromamylen versinnlichen beide Arten von doppelter Zerlegung, deren das Bromamylen unter gleichen Umständen fähig ist, je nachdem ein oder zwei Aequivalente des Acetats in den Process treten.

Im ersten Falle wird, wie Würtz zeigte, nach der Gleichung

$$C_5''H_{10}Br_2 + 2\left(\left.\begin{matrix}K\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}O\right) = \left.\begin{matrix}C_5''H_{10}\\2(C_2H_3O)\end{matrix}\right\}O_2 + 2KBr$$

Bromkalium und zweifach-essigsaures Amylenoxyd gebildet im zweiten Falle, den folgende Gleichung versinnlicht,

$$C_5''H_{10}Br_2 + \left.\begin{matrix}K\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}O = C_5H_9Br + \left.\begin{matrix}H\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}O + BrK,$$

entsteht neben Bromkalium und Essigsäure das gebromte Amylen, dessen oben erwähnt wurde, und welches von Cahours*) zuerst dargestellt wurde.

Man kann auch bei der Einwirkung des dem Bromamylen homologen Bromäthylens $C_2''H_4Br_2$ auf essigsaures Silberoxyd oder essigsaures Kali das Vorsichgehen dieser beiden Processe beobachten. Aber hier ist der zweitgenannte, nämlich der die Entstehung des gebromten Aethylens $C_2''H_3Br$ veranlassende Process, dem ersten, der die Bildung von essigsaurem Aethylenglykol zur Folge hat sehr untergeordnet.

Beim Bromamylen hingegen kann man beide Processe sehr leicht neben einander beobachten. Bei der Einwirkung von essigsaurem Silberoxyd bildet sich allerdings sehr wenig gebromtes Amylen und scheint dessen Bildung durch eine heftige Einwirkung beider Körper auf einander begünstigt zu werden. Wendet man nach der von Atkinson zur Darstellung des Aethylenglykols angegebenen Methode statt essigsaurem Silberoxyd das

*) A. a. O.

essigsaure Kali an, so überzeugt man sich bald, dass bei dieser Methode quantitativ so schlechte Resultate erhalten werden, dass ich bei der Darstellung des Amylenglykols stets der Anwendung des Silbersalzes den Vorzug gegeben habe. Der Grund ist eben der, dass bei der Anwendung von Kalisalz neben Glykolacetat eine beträchtliche Menge von gebromtem Amylen entsteht, auf welches weder das essigsaure Kali noch das essigsaure Silberoxyd weiter einwirkt.

Die Verschiedenartigkeit des Processes, nicht aber die langsame Reaction, wie ich früher mitgetheilt*) hatte, sind der Grund, warum dem Silbersalz der Vorzug gegeben werden muss.

Darstellung und Eigenschaften des einfach- und des dreifach-gebromten Amylens.

Es entsteht das gebromte Amylen nach Cahours aus dem Bromamylen stets, wenn man auf dasselbe weingeistige Kalilösung einwirken lässt, nach der Gleichung:

$$\mathrm{C_5H_{10}Br_2} + \left.\begin{matrix}\mathrm{K}\\\mathrm{H}\end{matrix}\right\}\mathrm{O} = \mathrm{C_5H_9Br} + \mathrm{H_2O} + \mathrm{KBr}.$$

Zu seiner Darstellung ist es am zweckmässigsten, folgendes Verfahren einzuhalten. Das Bromamylen wird in einem entsprechenden Gefäss mit sehr concentrirter alkoholischer Kalilösung zusammengebracht und nöthigenfalls so viel absoluter Alkohol zugesetzt, bis sich beide Flüssigkeiten gut mischen. Man giebt unter beständigem Umschütteln so viel Kalilösung zu, bis die Flüssigkeit nach einigem minutenlangen Stehen stark alkalisch ist. Es bildet sich hierbei ein bedeutender Absatz von Bromkalium, dieser wird abfiltrirt, der Niederschlag mit möglichst wenig Alkohol ausgewaschen und die abgelaufene klare Flüssigkeit abdestillirt, wobei man nicht versäumen darf, einige Platindrähte in dieselbe zu legen. Man destillirt bis fast zur Trockenheit.

Der Rückstand muss, mit Wasser behandelt, diesem

*) *Bulletin de la societé chimique de Paris in* Wurtz's *Répertoire de chimie pure. Avril 1860* u. dies. Journ. LXXX, 159 u. 360.

eine stark alkalische Reaction ertheilen. Sollte diess nic der Fall sein, so muss im alkoholischen Destillat Kali ai gelöst und dasselbe nochmals der Destillation unterworf werden. Das Destillat wird hierauf mit viel Wasser g mischt, wodurch es sich trübt und das gebromte Amyl ausscheidet. Nach einigen Stunden ist diess vollstänc beendigt, man trennt die untere Schichte mit einem Sch detrichter von der oberen, welche Wasser ist, und unt wirft dieselbe der theilweisen fractionirten Destillation.

Sie beginnt bei 75—80° C. zu kochen, der Kochpu steigt aber beständig und hält sich am längsten zwisch 100 und 110° C. Man destillirt bis 130° C. ab Bei die Temperatur geht aber schon eine Zerlegung vor sich, Flüssigkeit bräunt sich, und erhitzt man noch weiter, steigt das Thermometer unter Schwärzung des Rückstand Abscheidung von Kohle und Bildung von Bromwasserst bis auf 200° C.

Folgende sind die Resultate der Analyse des l circa 100° überdestillirten Theiles:

0,74 Grm. Substanz gaben 1,095 Grm. Kohlensä und 0,4085 Grm. Wasser.

100 Theile enthalten demnach:

	Gefunden.	Berechnet.
Kohlenstoff	40,2	40,3
Wasserstoff	6,1	6,0
Brom	—	53,7

Das so erhaltene gebromte Amylen ist eine völ wasserklare nicht unangenehm riechende leicht beweglic Flüssigkeit, welche an der Luft braun wird. In sein Verhalten gegen *Brom* zeigt es die grösste Aehnlichk mit dem Amylen selbst, und verbindet sich mit demselb zu einer dem Bromamylen entsprechenden Verbindung

$$\text{€}_5H_9{}^{Br}_{Br_2}.$$

Diese Verbindung bildet sich auch auf eine ganz äh liche Weise wie das Bromamylen. Um sie darzustell muss man das gebromte Amylen in einen langhalsig Ballon bringen, welcher mit einer Kältemischung umgeb

ist, und die für zwei Aequivalente erforderliche Menge Brom tropfenweise zugeben.

Jeder Tropfen Brom verbindet sich unter Zischen und grosser Temperaturerhöhung mit dem gebromten Amylen. In dem Maasse als das Brom zugegeben wird, wird die Masse dick und erstarrt endlich zu einem festen rothbraunen Magma. Dieses wird nun herausgenommen, zu wiederholtenmalen zwischen Fliesspapier ausgepresst und aus der ätherischen Lösung umkrystallisirt.

Folgendes sind die Ergebnisse der Analyse dieser Substanz:

0,452 Grm. Substanz gaben 0,320 Grm. Kohlensäure und 0,126 Grm. Wasser.

100 Theile enthalten demnach:

	Gefunden.	Berechnet.
Kohlenstoff	19,3	19,4
Wasserstoff	3,2	3,0
Brom	—	77,6

Das dreifach gebromte Amylen krystallisirt aus der alkoholischen oder ätherischen Lösung in weissen Nadeln und hat einen ganz an Kampfer erinnernden Geruch und Geschmack. In Aether löst es sich sehr leicht, in Alkohol schwerer, in Wasser ist es unlöslich und wird durch dasselbe aus der alkoholischen Lösung in krystallinischem Zustande gefällt. Die Krystalle sind elastisch, bei einem Versuche sie zu zerreiben bieten sie dieselben Schwierigkeiten dar, wie der Kampfer. Es sublimirt beim Erhitzen in einer Röhre unter theilweiser Zersetzung und ohne vorher zu schmelzen, wie diess beim Kampfer der Fall ist.

Mit alkoholischer Kalilösung erwärmt, wird die alkoholische Lösung des gebromten Bromamylens langsam unter Bildung von Bromkalium zerlegt.

Gegen *Chlor* zeigt das gebromte Amylen ein ähnliches Verhalten wie gegen Brom. Es verbindet sich mit demselben unter Temperaturerhöhung zu einer weissen krystallisirten Verbindung von der Zusammensetzung $\mathrm{C_5H_9}\genfrac{}{}{0pt}{}{\mathrm{Br}}{\mathrm{Cl_2}}$.

Es war mir jedoch bisher nicht möglich, diesen K
per in reinem Zustande darzustellen. Erstens, da bei
Einwirkung von Chlorgas auf gebromtes Amylen noch
dere Processe vor sich gehen, und zweitens, weil die hi
bei entstandenen Producte sich bei der Destillation th
weise unter Bildung von Chlorwasserstoffsäure zerlege

Einwirkung des Natriumamylalkoholates auf Bromamylen.

Ich habe gleich Eingangs auf die zweierlei Proce
aufmerksam gemacht, denen das Bromamylen folgen ka
Es schien mir in dieser Beziehung von einigem Intere
zu sein, die Einwirkung des Bromamylens auf Natri
Amylalkoholat kennen zu lernen. Es war zu erwar
dass entweder nach folgender Gleichung

$$C_5H_{10}Br_2 + 2\left(\left.\begin{matrix}C_5H_{11}\\ Na\end{matrix}\right\}\Theta\right) = \left.\begin{matrix}C_5H_{10}''\\ C_5H_{11}\\ C_5H_{11}\end{matrix}\right\}\Theta_2 + 2BrNa$$

Amylamylenglykol erhalten werde, wobei also das zw
basige Radical Amylen als solches an die Stelle der zw
Aequivalente Natrium treten würde, oder dass nach folg
der Gleichung:

$$C_5H_{10}Br_2 + \left.\begin{matrix}C_5H_{11}\\ Na\end{matrix}\right\}\Theta = \left.\begin{matrix}C_5H_9\\ Na\end{matrix}\right\}Br_2 + \left.\begin{matrix}C_5H_{11}\\ H\end{matrix}\right\}\Theta$$

eine dem gebromten Bromamylen $C_5H_9BrBr_2$ analog
sammengesetzte Verbindung entstehen wird, in der
Natrium an die Stelle eines Aequivalentes Brom oder
dasselbe ist, eines Aequivalentes Wasserstoff im Amy
getreten ist.

Beide Vermuthungen haben sich nicht bestätigt.

10 Grm. Bromamylen wurden mit 10 Grm. von
kleine Stücke zerschnittenem Natriumamylalkoholat in ei
Kolben gethan und dieser mit einem Kork geschloss
in dessen Bohrung eine Glasspirale befestigt war, die
Wasser umgeben wurde, so dass alle sich entwickeln
Dämpfe nach ihrer Condensation in der Spirale wieder
den Ballon zurückfliessen mussten. Der Kolben wu
hierauf schwach erwärmt, wobei eine heftige React
eintrat.

Nach Beendigung dieser Reaction wurde die erhaltene Flüssigkeit von dem abgeschiedenen Bromnatrium getrennt und der fractionirten Destillation unterworfen. Sie fing bei 75° C. zu kochen an, das Thermometer stieg dann bis gegen 120° C. und hielt sich einige Zeit bei dieser Temperatur, stieg dann auf 130°, blieb zwischen 130° und 135° C. und erreichte unter Destillation eines angenehm riechenden Productes die Temperatur von 170—190° C. Der Rückstand reagirte sehr stark alkalisch.

Der zuerst übergegangene Theil wurde der Analyse unterworfen, welche, wie schon aus seinen übrigen Eigenschaften geschlossen werden konnte, bestätigte, dass er gebromtes Amylen C_5H_9Br war.

Der bei 130—135° übergegangene Theil wurde nochmals fractionirt, um ihn reiner darzustellen, und dann ebenfalls analysirt. Dieser Körper erwies sich, wie zu erwarten war, als *Amylalkohol.*

Der grösste Theil war bei 112—125° übergegangen, er wurde zwei Mal fractionirt und dadurch ein bei 120—124° siedendes Product erhalten.

Aus der Analyse desselben wurde geschlossen, dass es ein Gemenge von gebromtem Amylen und Amylalkohol sei, und zieht man die vorhandene Menge Brom in Betracht, so ergiebt sich, dass die vorliegende Flüssigkeit ein Gemenge aus nahezu einem Aequivalent gebromten Amylen und zwei Aequivalenten Amylalkohol ist. Es ist diese Thatsache eine neue Stütze für den Satz, dass gewisse Körper, ohne sich zu verbinden, dennoch in bestimmten Verhältnissen bei einer bestimmten Temperatur mit einander destilliren können. Ein Umstand, auf den ich erst kürzlich aufmerksam gemacht habe*), indem ich nachwies, dass ein Gemenge von einem Aequivalent Bromäthylen und einem Aequivalent Brompropylen bei der constanten Temperatur von 134° C. siedet, welche Temperatur der Siedetemperatur der beiden Gemengtheile intermediär ist.

Der Process also, welcher bei der Einwirkung von

---

*) *Bull. de la soc. chim. de Paris. Oct. 1860*; d. J. LXXX, 360.

Natriumamylalkoholat auf Bromamylen vor sich geht, wir durch folgende Gleichung versinnlicht:

$$\text{Є}_5H_{10}Br_2 + \left.\begin{matrix}\text{Є}_5H_{11}\\ Na\end{matrix}\right\}\text{Ѳ} = \text{Є}_5H_9Br + NaBr + \left.\begin{matrix}\text{Є}_5H_{11}\\ H\end{matrix}\right\}\text{Ѳ}.$$

Die Verbindung $\text{Є}_5H_9NaBr_2$ existirt entweder gar nich oder zerlegt sich unter den bei diesem Processe obwalten den Umständen in gebromtes Amylen und Bromnatrium Aehnlich dieser Reaction ist die Einwirkung des Na triums oder Kaliums auf Bromamylen.

Reaction des Natriums und Kaliums auf Bromamylen.

Es schien mir von besonderer Wichtigkeit, diese Re action zu studiren, da es wahrscheinlich war, dass hierbe keine glatte Ausscheidung des Amylens erfolgen werde Es scheint mir beim Amylen die Tendenz zur Bildung de gebromten Amylens, mithin zur Ausscheidung eines Aequi valentes von Wasserstoff in erhöhterem Maasse vorhan den zu sein als bei den homologen Kohlenwasserstoffe anderer Ordnung, wie beim Aethylen Є_2H_4.

Thann und Wanklyn*) haben die Einwirkung de Natriums auf Jodäthylen studirt und gezeigt, dass hierbe nach der Gleichung $\text{Є}_2H_4J_2 + Na_2 = JNa + \text{Є}_2H_4$ das Aethy len ausgeschieden und Jodnatrium gebildet wird, woraus sie den Schluss ziehen, dass das Aethylen mit demselben Rechte als das Radical des Glykols zu betrachten sei, wie sie man das Aethyl als das Radical des Weinalkohols be- trachtet.

Da es durch die Untersuchung von Würtz**) bereits unzweifelhaft festgestellt wurde, dass das Amylen so wie das Aethylen als die Radicale der entsprechenden Glykole betrachtet werden müssen, so schien es von höchster Wichtigkeit, durch Wiederholung des oben für Bromäthy len angegebenen Versuches, für die entsprechende Amylen verbindung zu entscheiden, ob auch hier die Reaction au dieselbe Weise vor sich gehe.

---

*) Ann. d. Chem. u. Phys. XXXVI, 201.

**) *Ann. de Chim. et de Phys. 3. S. T. LV* u. d. J. LXXX, 153—160

Wenn, wie ich vermuthete, diess nicht der Fall ist, sondern nur eine theilweise Ausscheidung des Amylens erfolgt, während andererseits eine Ausscheidung eines Aequivalentes Wasserstoff und eine Bildung des gebromten Amylens eintreten würde, so konnte angenommen werden, dass das Amylen, wenn auch in den meisten Fällen als zweiatomiges Radical, zwei Atome Wasserstoff vertretend Reactionen eingeht, so doch in manchen Fällen in einer anderen Weise auftritt und Reactionen folgt, deren Charakter durch die Formel $\left.\begin{matrix}C_{10}H_9\\H\end{matrix}\right\}$ nach $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}$ ausgedrückt wird.

Meine Vermuthung hat sich in der That bestätigt, ich überzeugte mich, dass bei der Einwirkung von Kalium sowohl wie bei der Einwirkung des Zinks auf Bromamylen zwei Processe vor sich gehen, die durch folgende Gleichungen versinnlicht werden:

$$1)\ C_5''H_{10}Br_2 + Na_2 = C_5''H_{10} + 2NaBr.$$

$$2)\ C_5'H_{10}Br_2 + Na_2 = C_5H_9Br + NaBr + H.$$

Ob durch eine weitere Einwirkung von Na oder Zn auf C_5H_9Br der Kohlenwasserstoff C_5H_9 in Freiheit gesetzt wird, darüber kann ich bis jetzt noch keinen Aufschluss geben. Versuche, die ich bisher in dieser Richtung angestellt, haben mich zu keinem bestimmten Resultate geführt.

Es gelang mir bisher auch nicht, in dem gebromten Amylen das Brom durch Anwendung von essigsaurem Silberoxyd, durch Sauerstoff zu ersetzen, obwohl ich in meiner Abhandlung über das Amylenoxyd die Existenz einer Verbindung von der Formel $\left.\begin{matrix}C_5H_9\\C_2H_3O_2\end{matrix}\right\}O$ wahrscheinlich gemacht habe.

Es erübrigt nur noch mitzutheilen, auf welche Weise der Versuch angestellt wurde, um die Gegenwart des Wasserstoffs unter den bei der Einwirkung des Kaliums auf Bromamylen entstehenden Producten nachzuweisen.

Das Bromamylen wurde hierzu in ein Kölbchen gebracht, welches mit einem zweifach durchbohrten Kork

verschlossen war, in die eine Bohrung ragte eine Glasröhre, welche dicht über der im Kölbchen enthaltenen Flüssigkeit endete und mit einem reines Kohlensäuregas liefernden Apparat verbunden war. Die zweite Bohrung führte eine Glasröhre, welche zweischenklig war und mit dem längeren Schenkel in ein langes mit einer Frostmischung aus Eis und Kochsalz umgebenes Glasrohr tauchte, in welchem eine dem angewendeten Bromamylen entsprechende Menge von Brom enthalten war

Ein doppelt durchlöcherter Kork verschloss auch dieses Rohr und enthielt in einer Oeffnung die vom Kölbchen hergeleitete Röhre, während in der anderen Oeffnung eine in eine pneumatische Wasserwanne laufende Gasentbindungsröhre enthalten war.

Man gab das zur Zerlegung erforderliche Kalium zum Bromamylen (bei gewöhnlicher Temperatur wirken beide Körper nur schwach auf einander ein) und füllte den ganzen Apparat mit Kohlensäure. Als diess geschehen war, wurde der Kohlensäurestrom unterbrochen und das Kölbchen schwach erwärmt. Alsbald trat eine Reaction ein, und nach einigen Secunden, nachdem einige Gasblasen entwickelt waren, wurde ein mit Wasser gefüllter Cylinder über die Mündung des Gasentbindungsrohres gebracht. Die Reaction wurde unter steter Gasentwickelung sehr heftig und es musste das das Bromamylen enthaltende Kölbchen öfters abgekühlt werden. Thut man diess nicht, so tritt eine so heftige Einwirkung ein, dass Explosionen erfolgen und eine gänzliche Zerlegung der Amylenverbindungen unter Abscheidung von Kohle und Bromwasserstoff erfolgt.

Die sich entwickelnden Gase streichen auf das Brom, wo das Amylen als Bromamylen zurückblieb, im Glascylinder sammelte sich eine gewisse Menge Gas, welches einige Zeit über Brom stehen gelassen und dann mit Kalilauge gewaschen wurde. Es wurde dann in einen mit Quecksilber gefüllten Recipienten gebracht und erwies sich beim Verbrennen mit Sauerstoff als Wasserstoffgas.

Die Entwickelung von Wasserstoffgas ist auch der Grund, warum die Röhren immer explodiren, wenn man

versucht, dieses Experiment in einer zugeschmolzenen Glasröhre auszuführen.

Ohne aus den hier angeführten Versuchen mit Sicherheit schliessen zu können, dass man dem Amylen die Formel $\left.\begin{matrix}C_5H_9\\H\end{matrix}\right\}$ *) neben der Formel C_5H_{10} geben könne, so muss man doch, gezwungen durch die Reactionen, die das Bromamylen einzugehen im Stande ist, demselben neben seiner bisherigen Formel $\left.\begin{matrix}C_5H_{10}\\Br\end{matrix}\right\}$ noch eine andere geben, und zwar entspricht die folgende den angeführten Thatsachen: $\left.\begin{matrix}C_5H_9Br\\H\\Br\end{matrix}\right\}$ nach Typus $\left.\begin{matrix}H_2\\H_2\end{matrix}\right\}$.

Das gebromte Amylen C_5H_9Br figurirt hier als zweiatomiges Radical neben zwei Atomen Wasserstoff, wovon einer durch Brom ersetzt ist.

Sind beide Atome Wasserstoff des Typus durch Brom ersetzt, so entsteht das oben erwähnte gebromte Bromamylen $\left.\begin{matrix}C_5H_9Br\\Br_2\end{matrix}\right\}$.

Das Amylbromür oder ein damit isomerer Körper entspricht dieser Formel, wenn beide Wasserstoffäquivalente unvertreten sind $\left.\begin{matrix}C_5H_9Br\\H_2\end{matrix}\right\}$.

Das Amylhydrür, dessen Bildung neben dem Amylen ich kürzlich nachgewiesen habe, kann auch als eine dem Bromamylen entsprechend zusammengesetzte Verbindung angesehen werden.

Die zwei Aequivalente Brom des Bromamylens sind in derselben durch Wasserstoff vertreten und es entspricht der Formel $\left.\begin{matrix}C_5H_9H\\H_2\end{matrix}\right\}$.

---

*) Weltzien (Syst. Zusammenstellung der organischen Verbindungen, Vieweg, 1860, p. 219), Knop (Handbuch der chem. Meth., Leipzig, C. Voss, 1855, p. 172) u. A. haben sich schon vermuthungsweise für diese Formel ausgesprochen.

Die Entstehung des dreifach gechlorten Amylens $C_5H_7Cl_3$ aus dem dreifach gechlorten Chloramyl $C_5H_8Cl_4$ durch Einwirkung einer weingeistigen Kalilösung auf letzteres scheint mir für diese Annahme zu sprechen.

Alle hier mitgetheilten Versuche wurden im Laboratorium des Herrn Professor Schrötter ausgeführt.

XXXIV.
Vorläufige Mittheilung über das Amylglycerin.

Von

A. Bauer.

(Aus dem 44. Bande d. Sitzungsber. d. kais. Acad. d. Wissensch. zu Wien. Vom Verf. mitgetheilt.)

In der vorhergehenden Abhandlung habe ich die Eigenschaften des durch Einwirkung von Brom auf gebromtes Amylen entstehenden festen *dreifach gebromten Amylens* angegeben und demselben, seinen Reactionen entsprechend die Formel $\left.\begin{matrix}C_5H_9Br\\Br\end{matrix}\right\}$ nach Typus $\left.\begin{matrix}H_2\\H_2\end{matrix}\right\}$ gegeben.

In der der Amylenreihe homologen Propylenreihe giebt es zwei, ja vielleicht drei verschiedene dem oben angegebenen Bromür homologe Verbindungen, deren Verschiedenheit nach Würtz dadurch erklärt wird, dass die eine als $\left.\begin{matrix}C_3H_5\\Br_3\end{matrix}\right\}$ auf den Typus $\left.\begin{matrix}H_3\\H_3\end{matrix}\right\}$, die andere oder die anderen zwei (wenn sie nicht identisch sind) als $\left.\begin{matrix}C_3H_5Br\\Br_2\end{matrix}\right\}$ auf den Typus $\left.\begin{matrix}H_2\\H_2\end{matrix}\right\}$ zu beziehen seien.

Aus einer dieser Verbindungen hat Würtz*) durch die Einwirkung von essigsaurem Silberoxyd und nach-

*) *Compt. rend. XLVI, 780* u. d. Journ. LXXI, 110 u. LXXII, 325

heriges Verseifen des gebildeten Triacetins das Glycerin künstlich dargestellt.

Es ist übrigens zu bemerken, dass das zu dieser Operation verwendete dreifache Brompropylen durch Einwirkung von Brom auf Jodallyl bereitet wurde, welch letzteres selbst wieder aus Glycerin dargestellt wird, dessen nahe Beziehungen zum Propylen schon von Redtenbacher*) nachgewiesen wurden.

Es schien nun von grossem Interesse die Einwirkung des Eingangs erwähnten Tribromürs auf essigsaures Silberoxyd kennen zu lernen, da es nicht unmöglich schien, auf diese Weise ein dem Glycerin der Fette homologes der Amylreihe angehörendes Glycerin, das Amylglycerin, darzustellen.

Schon Würtz hat diesen Körper aus dem durch die Einwirkung von Brom auf Bromamylen entstehenden Tribromür darzustellen versucht, ohne jedoch ein günstiges Resultat zu erhalten.

Ich habe nun die Einwirkung des essigsauren Silberoxydes auf eine alkoholische Lösung des festen dreifach gebromten Amylens $C_5H_9Br_3$ untersucht.

Das Gemenge beider Körper wurde in einen Ballon gefüllt, der so mit einer Kühlröhre verbunden war, dass alle sich entwickelnden Dämpfe, nach deren Condensation, wieder in denselben zurückfliessen mussten und hierauf durch mehrere Tage der Hitze des Wasserbades ausgesetzt.

Die bei dieser Operation stattfindende Reaction wird durch folgende Gleichung versinnlicht:

$$\left.\begin{matrix} C_5H_9Br \\ Br_2 \end{matrix}\right\} + 2\left(\left.\begin{matrix} Ag \\ C_2H_3O \end{matrix}\right\}O\right) = \left.\begin{matrix} C_5H_9Br \\ 2C_2H_3O \end{matrix}\right\}O_2 + 2AgBr.$$

Das entstandene Acetat liefert dann beim Verseifen mit geschmolzenem und fein gepulvertem Kalihydrat nach folgender Gleichung:

$$\left.\begin{matrix} C_5H_9Br \\ 2C_2H_3O \end{matrix}\right\}O_2 + 2\left(\left.\begin{matrix} K \\ H \end{matrix}\right\}O\right) = \left.\begin{matrix} C_5H_9Br \\ H_2 \end{matrix}\right\}O_2 + 2\left(\left.\begin{matrix} K \\ C_2H_3O \end{matrix}\right\}O\right)$$

den Bromamylglykol.

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. XLVII—LVII.

Dieser Körper in ätherischer Lösung mit Kalihydrat in einer zugeschmolzenen Röhre im Wasserbade erhitzt, wird sehr langsam in das Amylglycerin $C_5H_{12}O_3$ umgewandelt.

Entsprechend folgender Gleichung:

$$\left.\begin{matrix}C_5H_9Br\\H_2\end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C_5H_9\\H_3\end{matrix}\right\}O_3 + KBr.$$

Das auf diese Weise entstandene Glycerin ist eine dicke farblose, in Wasser lösliche Flüssigkeit, die einen süssen und gleichzeitig entschieden aromatischen Geschmack besitzt.

Gleichzeitig mit diesem Körper entsteht aber beim Erhitzen mit Kalihydrat noch eine andere flüchtige Substanz, deren Zusammensetzung noch nicht genau festgestellt werden konnte.

Die Eingangs dieser Mittheilung erwähnte Formel für das Tribromür des Amylens entspricht also vollkommen den so eben mitgetheilten Reactionen.

Ich habe bisher nur mit ganz kleinen Mengen der soeben erwähnten Substanzen arbeiten können, es war mir daher auch nicht möglich, dieselben in so reinem Zustande darzustellen, dass ich deren Analysen jetzt schon mittheilen könnte.

Ich behalte mir vor, dieselben so wie weitere Mittheilungen über diesen Gegenstand in einer später zu liefernden Abhandlung zu geben.

Es steht zu erwarten, dass durch Erhitzen des Tribromürs mit essigsaurem Silberoxyd im Oelbade auf eine höhere Temperatur die Bildung des Triacetins vom Amylglycerin direct vor sich geht, und dass es mir so gelingen wird, eine grössere Partie des Amylglycerins darzustellen, als die war, worüber ich bis jetzt zu verfügen habe, und die ich nicht einmal im Stande war durch Erhitzen mit Kali völlig frei von Bromür darzustellen.

Es scheint mir, dass sich bei der Bereitung des Amylglykols ebenfalls ein dem oben angegebenen Bromamylenglykol ähnlicher Körper bildet und hieraus die grossen Schwierigkeiten entspringen, welche mit der Reinigung des Amylenglykols und des Amylenoxydes verbunden sind.

Ich bin mit der Ausführung der auf diesen Gegenstand bezüglichen Untersuchungen im Laboratorium des Herrn Prof. Schrötter beschäftigt.

XXXV.
Kleine chemische Mittheilungen.

Von

A. Bauer.

(Aus dem 43. Bande d. Sitzungsber. d. kais. Acad. d. Wissensch. zu Wien. Vom Verf. mitgetheilt.)

1) Reaction des Amylenoxydes auf Wasser und auf Amylglykol.

Würtz*) hat gezeigt, dass das Aethylenoxyd mit Wasser erhitzt in mehreren Verhältnissen mit demselben sich zu verbinden im Stande ist und bei dieser Gelegenheit die polyäthylenigen Glykole, deren erster von Lourenço**) entdeckt wurde, entstehen.

Mit dem näheren Studium des Amylenoxydes, dessen Existenz ich kürzlich nachgewiesen***) hatte, beschäftigt, unternahm ich es auch, die Einwirkung desselben auf Wasser zu studiren, um dadurch die den polyäthylenigen homologen polyamylenigen Glykole darzustellen.

Ich habe zu dem Ende Amylenoxyd mit Wasser in eine Röhre eingeschmolzen und diese dann durch mehrere Tage in einem Wasserbade der Temperatur von 100° C. ausgesetzt, die beiden Substanzen reagirten jedoch in keiner Weise auf einander. Ich setzte hierauf das Gemenge von Amylenoxyd und Wasser einer Temperatur von

---

*) *Ann. de Chim. et de Phys. 3. Sér. T. LV* u. d. J. LXXX, 157.

**) *Compt. rend. 1859. XLIX, 619* u. dies. Journ. LXXIX, 212.

***) *Compt. rend. 1860. L, 500* u. dies. Journ. LXXX, 159 u. 360.

160—170° C. im Oelbade aus, ohne jedoch ein günstigeres Resultat zu erlangen.

Da aber das Amylenoxyd mit Wasser nicht mischbar ist, während das Aethylenoxyd sich in allen Verhältnissen im Wasser auflöst, so ist es erklärlich, dass die Vereinigung dieser Substanzen schwerer erfolgen kann als die Vereinigung des Aethylenoxydes mit Wasser. Ich versuchte daher einen anderen Weg, um zu dem gewünschten Ziele zu gelangen.

Würtz*) hatte nachgewiesen, dass die Bildung von polyäthylenigen Glykolen auch dann erfolgt, wenn man ein Gemenge von Glykol und Aethylenoxyd durch längere Zeit der Temperatur von 100° C. im Wasserbade aussetzt. Es war demnach höchst wahrscheinlich, dass es auf diese Weise gelingen werde, die polyamylenigen Glykole darzustellen, und zwar um so mehr, als das Amylenoxyd in allen Verhältnissen mit Amylglykol mischbar ist.

Der Versuch wurde auf folgende Art ausgeführt. Ein Gemenge von mehreren Grammen Amylenoxyd und einer entsprechenden Menge reinem zwei Mal rectificirten Amylglykol wurde in zwei Röhren vertheilt und diese dann zugeschmolzen.

Die eine dieser Röhren wurde durch sechs Wochen im Oelbade auf eine Temperatur von 150° C. erwärmt, die andere hingegen durch zwei Monate der Hitze eines Wasserbades ausgesetzt.

Nach Ablauf der angegebenen Zeit zeigten beide Röhren dasselbe Ansehen. In beiden hatten sich die Flüssigkeiten in zwei Schichten getrennt, die obere war dickflüssig und etwas gebräunt, die untere hingegen war wasserhell. An den Wandungen der Röhren waren kleine Mengen eines festen gelatinösen Körpers abgeschieden, und zwar war von demselben in der im Oelbade erhitzten Röhre mehr vorhanden als in jener Röhre, die einer Temperatur von 100° C. im Wasserbade ausgesetzt war. Die Flüssigkeiten wurden nach dem Aufbrechen der Röhren herausgenommen und die beiden Schichten mittelst eines

*) *Répertoire de Chimie pure. Juin 1861.*

Trichters von einander getrennt. Die untere Schicht war nichts anderes als Wasser, welches in der im Oelbade erhitzten Röhre eine Spur, in der im Wasserbade erhitzten aber etwas mehr von Amylglyhol aufgelöst enthielt.

Die obere Schicht wurde der fractionirten Destillation unterworfen.

Die grösste Menge desselben ging bei 95° C. über und erwies sich als reines Amylenoxyd.

Nachdem dieser Körper abdestillirt war, stieg das Thermometer sehr rasch bis über 200° C. und unter Schwärzung des Rückstandes gingen einige Tropfen einer sehr dicken Flüssigkeit über, die geruchlos war und sich mit Wasser nicht mischen liess. Die Analyse ergab Resultate, welche nahezu mit der für die Formel des Di-Amylenglykols $\left.\begin{matrix} C_5H_{10} \\ C_5H_{10} \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_2$ berechneten Zusammensetzung übereinstimmen.

Die Menge des erhaltenen Körpers war zu gering, um die Existenz dieser Verbindung mit einiger Sicherheit aussprechen zu können. Noch weniger ist es möglich, über die Zusammensetzung des oben erwähnten festen Körpers, der sich an den Wandungen des Glasrohres abgesetzt hatte, sich zu äussern. Ich überzeugte mich nur, dass er eine sehr kohlenstoffreiche Verbindung ist, und halte es für sehr wahrscheinlich, dass er dem Würtz'schen Dreifach-Aethylenglykol homolog, also dass er Dreifach-Amylenglykol $\left.\begin{matrix} C_5H_{10} \\ C_5H_{10} \\ C_5H_{10} \\ H_2 \end{matrix}\right\}$ ist.

Die Hauptreaction jedoch, welche bei der Einwirkung von Amylenoxyd auf Amylglykol vor sich geht, ist jedenfalls die, dass der Amylglykol zerlegt und mithin Wasser ausgeschieden wird, wie aus folgender Gleichung ersehen werden kann:

$$\left.\begin{matrix} C_5H_{10} \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_2 + C_5H_{10}O = 2(C_5H_{10}O) + H_2O.$$

Um zu entscheiden, ob der Amylglykol für sich erhitzt nicht schon jene Zerlegung zu erleiden fähig ist,

[redacted]

wurde reiner Amylglykol in einer Röhre eingeschmolzen, während zweier Monate im Oelbade einer Temperatur von nahezu 200° C. ausgesetzt, ohne dass nach dem Verlaufe dieser Zeit mit Ausnahme einer schwachen Bräunung irgend eine Zersetzung an demselben hätte wahrgenommen werden können.

2) Ueber die Einwirkung von Chlorzink auf wasserfreie Essigsäure.

Ich hatte zufällig Gelegenheit zu beobachten, dass wasserfreies geschmolzenes Chlorzink mit Essigsäureanhydrid zusammengebracht auf letzteres ziemlich heftig einwirkt.

Es schien mir von einigem Interesse zu sein, diese Reaction näher zu studiren, da es einerseits nicht unmöglich war, dass hierbei ein Chlorsubstitutionsproduct der Essigsäure gebildet werde, und andererseits schien es sehr wahrscheinlich zu sein, dass die Essigsäure wenigstens theilweise in eine isomere Modification umgewandelt werde.

Um über diesen Gegenstand ins Klare zu kommen, wurde die wasserfreie Essigsäure, welche durch Einwirkung von Chloracetyl auf essigsaures Natron erhalten war, mit etwas gepulvertem festen Chlorzink in eine Glasröhre eingeschmolzen und der Temperatrr von 100° C. in einem Wasserbade ausgesetzt.

Es trat sehr bald eine dunkle Färbung der Essigsäure ein, welche sich immer mehr und mehr steigerte, und im Verlaufe von einigen Stunden sah man deutlich, dass sich ein schwarzbraun gefärbter Körper abgesetzt hatte.

Die Röhre wurde nun aus dem Wasserbade herausgenommen, aufgebrochen und der Inhalt der fractionirten Destillation unterworfen.

Das Thermometer erhob sich rasch auf 100° und stieg, nachdem es unter Destillation von Wasser einige Zeit bei dieser Temperatur stationär geblieben war, auf 115° C., bei welcher Temperatur die Hauptmasse der Flüssigkeit abdestillirte, das Thermometer stieg nun wieder auf 137°

und es ging der Rest der Flüssigkeit, unverändertes Essigsäureanhydrid, bei dieser Temperatur über.

Die Flüssigkeit, welche bei 115° übergegangen war, ist nichts anderes als Essigsäurehydrat, wie die folgenden Analysen darthun, deren Resultate durch den Siedepunkt der Flüssigkeit bestätigt und durch die Bestimmung der Dampfdichte controlirt wurden.

I. 0,624 Grm. Substanz gaben 0,384 Grm. Wasser und 0,9 Grm. Kohlensäure.

II. 0,785 Grm. Substanz gaben 1,134 Grm. Kohlensäure und 0,492 Grm. Wasser.

	Berechnet.	Gefunden. I.	Gefunden. II.
C_2	40,0	39,39	39,33
H_4	6,6	6,96	6,83
O_2	53,4	—	—
	100,0		

Der bei der oben beschriebenen Destillation in dem Destillationsgefäss gebliebene Rückstand wurde auf ein Filter geworfen und durch Waschen mit Wasser von dem anhaftenden Chlorzink getrennt. Nach dem Trocknen erschien der am Filter gebliebene Körper als eine schwarzbraune leichte pulverförmige Masse, welche bei 100° C. getrocknet und der Analyse unterworfen, folgende Resultate ergab:

0,29 Grm. Substanz gaben 0,7355 Grm. Kohlensäure und 0,12 Grm. Wasser.

	Berechnet.	Gefunden.
C_4	82,72	72,2
H_2	3,03	3,5
O	24,24	—
	100	

Dieser Körper gehört somit in die Reihe der von Mulder näher studirten Humuskörper und mag mit Rücksicht auf seinen Aggregationszustand wohl der Formel $C_{20}H_{10}O_5$ entsprechen.

Die Reaction des Chlorzinks auf wasserfreie Essigsäure lässt sich demnach durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$2\left(\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}O\Big) = 2\left(\begin{matrix}C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\}O\Big) + H_2O + C_4H_2O.$$

Es muss schliesslich noch erwähnt werden, das Essigsäurehydrat mit wasserfreiem Chlorzink in eine Röhr eingeschmolzen und durch mehrere Stunden im Wasser bade oder auch im Oelbade auf eine Temperatur vo 150—160° C. erhitzt, gar nicht verändert wird.

Die hier beschriebenen Versuche wurden im Labora torium des Herrn Prof. Schrötter ausgeführt.

XXXVI.

Ueber die Natur des Leuchtens der Flamme

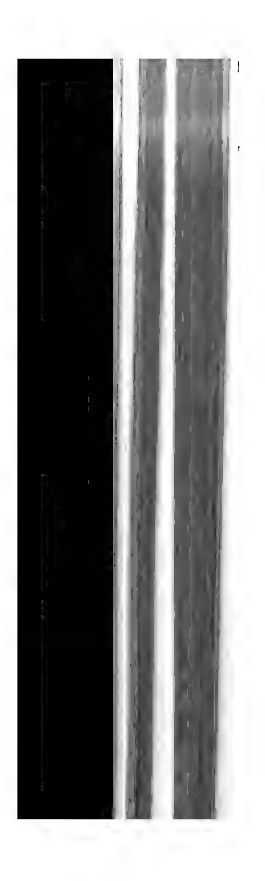
Von

Dr. O. Kersten.

Die ersten und wichtigsten Aufklärungen über da Leuchten der Flamme verdanken wir H. Davy. In neue rer Zeit haben wieder mehrere Chemiker ihre Aufmerk samkeit diesem Gegenstande zugewendet, und die Arbei ten von Hilgard, Landolt und Lunge haben unsere darauf bezüglichen Kenntnisse nicht unbeträchtlich erweitert. Die gewöhnliche Annahme geht dahin, dass aus den Kohlenwasserstoffen, welche die Flamme bilden, durch die Hitze und durch den von aussen eindringenden Sauerstoff der Luft, der sich vorzugsweise mit dem Wasserstoff verbinde, der Kohlenstoff abgeschieden werde und durch sein Erglühen in der Wasserstoffflamme dieselbe leuchtend mache; in gleicher Weise wie eine nicht leuchtende Flamme auch durch andere feste in derselben zum Glühen gebrachte Körper, z. B. durch dünnen Platindraht, leuchtend gemacht werden kann. Durch die oben erwähnten neueren Arbeiten erfahren wir, in welcher Weise und wie schnell die atmosphärische Luft mit den Verbrennungsproducten in die Flamme eindringt und wie im Innern derselben die verschiedenen brennbaren Gase abnehmen, die Verbrennungsproducte aber zunehmen. Alles diess

reicht jedoch noch nicht zur Erklärung vieler der gewöhnlichsten Erscheinungen bei leuchtenden Flammen hin. Wir kennen z. B. nicht genau den Zusammenhang zwischen der chemischen Zusammensetzung eines Brennmaterials und seinem Leuchtwerthe, so dass die genauen Gasanalysen welche zum Zwecke der Prüfung des Werthes von Leuchtgas jetzt oft unternommen werden, immer noch wenig Nutzen und Aufklärung in dieser Hinsicht gewähren. Ferner stimmt die Thatsache, dass die Beimengung von schon wenig Luft die Leuchtkraft eines Gases zerstört, auf welche Thatsache Erdmann's Gasprüfer (dies. Journ. LXXX, 241) gegründet ist, nicht wohl mit der bisherigen Lehre; auch wissen wir über die chemischen Vorgänge im wirklich leuchtenden Theile der Flammen (und diess hängt genau mit dem Vorigen zusammen), eigentlich Nichts, da die einigermaassen dahin zielenden Arbeiten von Hilgard und Landoldt gerade bei diesem Theile, vermöge der Eigenthümlichkeit ihrer Uetersuchungsmethode, aufhören mussten. Kurz es ist noch sehr viel in diesem Felde zu thun übrig, und es wird noch viel Zeit vergehen, bis diese Vorgänge, die sich alltäglich vor unseren Augen vollziehen, in allseitig befriedigender und dem Interesse, das sie eben desshalb erwecken müssen, gemässer Weise erklärt sind.

Einige der oben erwähnten noch nicht ganz klaren Verhältnisse und Erscheinungen beschäftigten mich schon seit längerer Zeit, und ich ergriff daher mit Freuden eine Gelegenheit, die sich mir zur Ausführung einiger dahin bezüglichen Arbeitsideen bot. Herr Commissionsrath Blochmann in Dresden beabsichtigte nämlich vor zwei Jahren, sich ein Laboratorium zur Untersuchung einiger für das Beleuchtungswesen wichtiger Fragen einzurichten, und engagirte mich zur Ausführung der dazu nöthigen Arbeiten. In der letzten Zeit meines Dortseins nun nahm ich die kleine Arbeit vor, über die ich hier berichten will, wobei ich mich verpflichtet fühle, Herrn Blochmann für die zur Verfügung gestellten Mittel und die gebotene Gelegenheit meinen Dank auszusprechen.



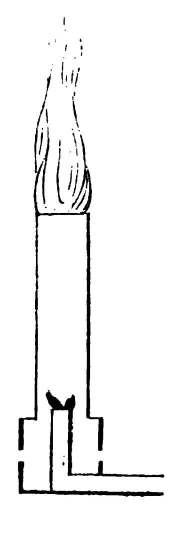
„Wir haben oben gesehen, dass da
wasserstoffgas, wenn es durch mässi
Röhren geleitet wird in leichtes Kohlen
in Kohle zerfällt; diess beweist, dass d
wasserstoffgas eine höhere Temperatu
ohne zersetzt zu werden, als das schw
zünden und der Verbrennung des schwe
stoffgases wird nun ebenfalls stets ein
grosser Antheil desselben in leichtes Ko
und in Kohle zerlegt werden. Diese aus
fein zertheilte Kohle (Russ) ist es aber,
leuchtend macht, indem sie sich gleichsa
von leichtem Kohlenwasserstoffgase in gl
befindet und erst am äussersten Saume
brennt. Die beiden Bestandtheile des
gases, der Wasserstoff und der Kohlen
gens nicht in gleichem Grade das Be
Sauerstoff zu vereinigen, der Wassersto
brennbarere der beiden Bestandtheile.
glauben, dass bei der Verbrennung der
der Sauerstoff zuerst vorzugsweise den
brennt und hierauf erst an den ausgesc
theilten Kohlenstoff tritt.“

Und ebendas. p. 748:

„Die Helligkeit einer gewöhnlichen

normirt, dass bei richtigem Luftzutritt *erst* der Wasserstoff und *dann* der Kohlenstoff verbrenne, bei zu reichlichem Luftzutritte aber erst der Kohlenstoff und dann der Wasserstoff, welcher „der offenbar brennbarere“ genannt wird. Indessen ist wohl kein Beispiel bekannt, dass der Wasserstoff eine stärkere Verwandtschaft zum Sauerstoff habe als der Kohlenstoff; es werden vielmehr alle Oxyde, die durch Wasserstoff nicht reducirbar sind, durch Kohlenstoff reducirt, und Kohle verbrennt im Wasserdampf so gut wie in der Luft zu Kohlenoxyd und Kohlensäure, indem es denselben zersetzt, den Sauerstoff sich aneignet und so den Wasserstoff frei macht; auch das Kohlenoxydgas (schon verbrannter Kohlenstoff) verbrennt, mit Wasserstoff gemengt, gleichzeitig mit demselben und nicht erst nach Verbrennung des „brennbareren“ Wasserstoffs. (Wie wir später sehen werden, ist es höchst wahrscheinlich, dass die Verbrennung durch den Sauerstoff der Luft blos in dem nicht mehr leuchtenden Theile, dem Schleier, der Flamme stattfindet, und höchstens noch in dem nächst angrenzenden leuchtenden Mantel; und ferner, dass gar kein schweres und leichtes Kohlenwasserstoffgas mit Sauerstoffgas in Berührung kommt, sondern nur Kohlenstoff und Wasserstoff in freiem Zustande.) — Die erwähnten Annahmen zur Erklärung des Leuchtens der Flamme müssen also schon nach der Analogie verworfen werden. Aber auch auf mannichfaltige andere Weise lässt sich ihre Unrichtigkeit darthun. Wären sie richtig, so müsste ein Leuchtgas durch Beimengung von Luft an Leuchtkraft gewinnen, weil dadurch mehr Wasserstoff weggenommen, und so mehr von dem das Leuchten bedingenden Kohlenstoff frei würde; da aber der Sauerstoff eine stärkere Verwandtschaft zum Kohlenstoff als zum Wasserstoff hat, so muss die Flamme durch diese Beimengung schwächer leuchtend werden, weil dadurch mehr von dem zuerst verbrennenden Kohlenstoff schon im Innern verbrennen kann. Die Abhandlung von Erdmann über den Gasprüfer habe ich erst kennen gelernt als meine Versuche beendigt waren. Erdmann hat bereits das richtige Verhältniss bestimmt ausgesprochen, indem er a. a. O. p. 243 sagt: „*viel-*

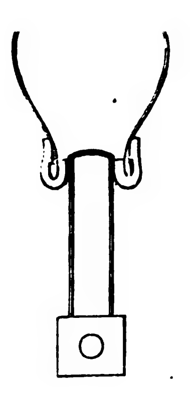
mehr tritt der Sauerstoff zunächst und vorzugsweise an den freien in der Flamme schwebenden und die Leuchtkraft bedingenden Kohlenstoff." Die Richtigkeit dieser Auffassung der Sache ergiebt sich daraus, dass wenn man z. B. zu ganz schlechtem blaubrennenden Leuchtgase ein Gas mengt, das wirklich zum Wasserstoff eine grössere Verwandtschaft hat, als zum Kohlenstoff, nämlich Chlorgas, das sich bekanntlich auch bei Weissglühhitze nicht mit Kohlenstoff verbindet, mit Wasserstoff aber bei gewöhnlicher Temperatur. Zündet man das ganze Gemenge an, so brennt das vorher schlechte Gas mit schön leuchtender fast russender Flamme; nach Wiederentfernung des Chlors durch Kalihydrat brennt es dagegen so blau wie zuvor. Ebenso wird Grubengas durch Beimengung von Chlor stark leuchtend; wenn der Sauerstoff stärkere Neigung hätte sich mit Wasserstoff zu verbinden als mit Kohlenstoff, so müsste er auch hier die Kohlenausscheidung und damit das Licht der Flamme vermehren. Nach der gewöhnlichen Theorie müsste auch ein Gemenge von CO und C_2H_4 eine leuchtende Flamme geben, nach dem Schema $\left.\begin{matrix}C_2H_4\\4CO\end{matrix}\right\}=\left\{\begin{matrix}4HO.\\6C.\end{matrix}\right.$ Aber CO wird in Wirklichkeit nicht durch H reducirt, und der Versuch zeigt, dass ein Gemenge von 2 Vol. CO (1 Vol. C und 1 Vol. O) mit 1 Vol. C_2H_4 ($\frac{1}{2}$ Vol. C und 2 Vol. H) vollständig blau brennt.



Auch einfache Beobachtungen an der Flamme selbst lassen jene Annahme als ganz unhaltbar erscheinen. Hat man z. B. das aus einem Bunsen'schen Kochbrenner strömende Gemenge von Gas und atmosphärischer Luft angezündet und dreht langsam den Gaszufluss immer mehr ab, so schlägt die Flamme zurück und brennt dann unten in der Messingsröhre fort, über der Ausflussöffnung des Gases einen kleinen leuchtenden Kegel bildend. Der durch die vier Löcher seitwärts einströmende

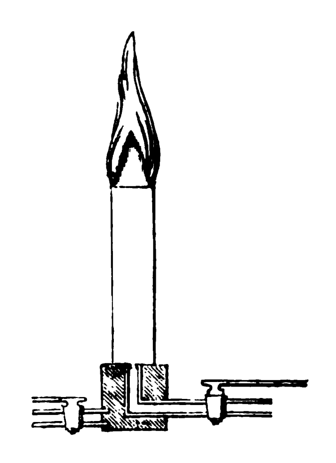
Sauerstoff der Luft wird von dem kleinen Flämmchen vollständig verzehrt. Dreht man dann den Hahn wieder weiter auf, so zerreisst der Kegel an der Spitze und es strömt unverbranntes Gas hindurch, das man oben wieder entzünden kann. Hält man in die Messingröhre oben ein Phosphorzündhölzchen, so kommt der Phosphor darauf zum Sieden, entzündet sich aber nicht, wohl aber geschieht diess sogleich, wenn das erhitzte Hölzchen aus dem Strome der Verbrennungsproducte heraus in die Luft gebracht wird. Es reicht also das kleine Flämmchen unten vollständig aus, um allen Sauerstoff zu verzehren, letzterer würde dem Gase beigemengt hingereicht haben, um eine halbfusshohe Flamme vollständig ihrer Leuchtkraft zu berauben, d. h. den das Leuchten bewirkenden Kohlenstoff zu verbrennen. Daraus folgt also ebenfalls, dass in der Flamme der Kohlenstoff eher verbrennt, als der Wasserstoff. Zündet man den den zerissenen aber immer noch brennenden Kegel stark durchbrechenden Gasstrom an, so brennt derselbe oberhalb der Mündung mit sehr hoher (nun natürlich leuchtender) Flamme fort. Es ist diess dieselbe russende Flamme, die man hätte, wenn die Luft unten abgesperrt wäre, nur etwas grösser wegen des mit ausströmenden Stickstoffs der eingesaugten Luft. Hält man dann die Luftlöcher an der Röhre zu, so hat man wieder die normale Gasflamme, weil das zweite Flämmchen unten sofort auslöscht, und öffnet man dann die Löcher wieder, so brennt die Flamme blau wie gewöhnlich. Anstatt durch Abdrehen des Gases bis das Gemenge explosiv wird, kann man auch durch starkes Einblasen von Luft in eines der Luftlöcher die Flamme zum Zurückschlagen bringen; man hat dann, sobald man mit Blasen aufhört, die bei demselben Luftzutritte leuchtende Doppelflamme, und nach durch momentanes Schliessen der Luftlöcher bewirktem Verlöschen der unteren Flamme wiederum die blaue Flamme, ein Spiel, das man mehrmals in 1 Minute wiederholen kann. Dass das normal aus dem Bunsen'schen Brenner strömende blau brennende Gasgemisch, in welchem aller Kohlenstoff verbrennt, sehr wenig Sauerstoff enthält und ohne weiteren Luftzutritt nicht fort brennt,





dieselb
Messin
Nichts,
gemacl
mit Kn
röhre
als ga
fortbre
Luft bı
stoff z
ja sch
wies a
aus dem Bunsen'schen
nende Gasgemisch der An
sammensetzung mit der
Gases verglich; es zeigte
Leuchtkraft fast genau e
gereicht hatte, die zur
Gases nöthig gewesen wä
facher und schneller auf s
man zwei geaichte kleine
mann zur Bestimmung
Leuchtgases empfohlen u
benutzt, den einen klein
grösseren zu Luft. Setzt

um die Menge des zur Zerstörung des Leuchtstoffes nöthigen Sauerstoffs zu haben, und nach Vergleichung mit der bekannten Zusammensetzung des Gases durch einfache Rechnung das Verhältniss zwischen der gebrauchten und der zur vollständigen Verbrennung nöthigen Sauerstoffmenge. Mit nebenstehendem Apparate, zu dem man sich übrigens leicht einen Bunsen'schen Brenner einrichten kann, machte ich einige Versuche, bei denen ich künstliche Gasgemenge anwandte, und die ich künftig näher beschreiben werde; hier will ich nur einige erhaltene Werthe angeben.



Vergleich zwischen der zur vollständigen Entleuchtung eines Gases nöthigen Sauerstoffmenge mit der zur vollständigen Verbrennung des Gesammtgases und des darin enthaltenen Kohlenstoffs nöthigen Menge.

Name des Gases.	Vol. O, die 1 Vol. Gas zur Entleuchtung brauchte.	Vol. O, die 1 Vol. Gas zur vollständ. Verbrennung gebraucht hätte.	Verhältniss v. I. und II.	Es wären nöthig Vol. O für Verbrennung des ausgeschiedenen C zu CO_2.	CO.
C_4H_4	1,4 Vol. O.	3 Vol. O.	Schlug schon zurück ehe es ganz blau brannte.	2	1
2 Vol. H, 1 Vol. C_4H_4	0,52	1,33	1 : 2,56	0,66	0,33
ditto.	0,48	1,33	1 : 2,77	0,66	0,33
95H, 5C_4H_4	0,05	0,625	1 : 12,5	0,10	0,05
90H, 10C_4H_4	0,11	0,75	1 : 6,8	0,20	0,10
80H, 20C_4H_4	0,33	1,0	1 : 3,0	0,40	0,20
70H, 30C_4H_4	0,49	1,25	1 : 2,5	0,60	0,30
8H, 2C_2H_4, 1C_4H_4	0,26	1,0	1 : 4,0	0,273	0,136
8H, 2C_2H_4	0,065	0,8	1 : 12,3	0,10	0,05
8H, 2CO, 1C_4H_4	0,12	0,727	1 : 6,1	0,182	0,091
8H, 2CO, 2C_4H_4	0,34	0,917	1 : 2,7	0,33	0,166
C_2H_4	0,30	2	1 : 7,0	0,5	0,25
ditto.	0,31	2	1 : 7,0	0,5	0,25



Gemenge mit
teres Gas, in die Luft a
mit derselben mengt, als
Sauerstoff zugemengt zu
res. Beim Grubengas ha
kührliche Annahme gema
Kohlenstoffgehaltes zum l
weil es so sehr schwach
und dessen Kohlenstoffgel
wenigen mit C_2H_4 gemac
ken ist, dass die Annähe
den Fall des Verbrennens
bei Gemengen mit viel E
schendem C_4H_4 (z. B. 30
braucht, und diess erklä
also, dass das Princip,
prüfer beruht (dass der fi
verbrennt, als der Wasse
in allen Fällen praktisch
brauchte Gasvolum und
Misst man hingegen blos
so findet man keine völl
specifisch schwerer und
man desto weniger Gas
bestimmter Höhe zu erh

braucht, 1 Vol. C_2H_4 2 Vol. O und 1 Vol. C_4H_4 3 Vol. O (eine C_4H_4 flamme würde also bei gleichem Consum sechs Mal höher sein, als eine H flamme). Nimmt man also bei dem Erdmann'schen Apparate eine Flamme von kohlenstoffreicherem Gase in Prüfung, so wird man, obgleich diess Gas z. B. noch einmal so viel Licht als das andere giebt, doch vielleicht nur ganz wenig mehr Luft zulassen müssen, weil die Flamme des besseren Gases von derselben Höhe viel weniger Gas consumirt, als die von schlechtem Gase. Man hat also bei Messung der Flamme folgende zwei Gegensätze, die sich theilweise oder ganz compensiren, so dass die Messung des zur Erleuchtung nöthigen Luftvolums bei zwar sehr verschiedenen Gasen entweder einen viel zu geringen oder auch gar keinen Unterschied des Werthes geben kann; man hat nämlich:

1) Je besser das Gas ist, desto *mehr* braucht die Flamme *Sauerstoff*, um entleuchtet zu werden, und

2) je besser ein Gas ist, desto weniger wird davon consumirt, um eine Flamme von bestimmter Höhe zu bilden, und folglich desto *weniger* braucht die Flamme *Sauerstoff*.

Die Compensation dieser beiden Folgen eines grösseren Kohlenstoffgehaltes tritt am deutlichsten bei wenig verändertem specifischen Gewichte der untersuchten Gase und Zufügung eines sehr dichten C_4H_4 hervor, wenn man z. B. ein Gas erst rein und dann mit Benzin geschwängert mit dem Erdmann'schen Gasprüfer untersucht, so findet man wenig Differenz, weil ein geringes Gewicht Benzindampf, dass das specifische Gewicht des Gases nicht bedeutend verändert, schon eine bedeutende Verminderung des Consums der Flamme und eine gleiche Vermehrung des Sauerstoffverbrauchs zur Entleuchtung bedingt. Die alleinige Messung des Luftvolums giebt also bei Vergleichung sehr verschieden zusammengesetzter Gase kein gutes Resultat, hingegen kann schon auf ziemlich befriedigende Weise der Leuchtwerth zweier Gase dadurch verglichen werden, dass man Flammenkegel von gleicher Höhe und gleicher Grundfläche erzeugt und den Gasconsum notirt; ein Gas, das mit viel weniger Consum einen



gut sein; das eine giebt
30° Oeffnung des ringfö
andere 35°, diess combini
haben 30°; von anderen G
6 Cub.-F. 70°; also würde
drittel Mal so gut sein.

Hiernach ist der Gas
zählers ein höchst beque
in den meisten Fällen vo
die jedoch noch genauer
angegebenen Weise Gas
Beziehungen zwischen K
sum, die schon annähe
sollen später bekannt ge

Von den beiden ana
und Landolt, beschäfti
flamme, die andere mit d
aus dem Flammeninnern
von unten eingeführte R
aus dem Flammeninner
werden, eine Modification
Bunsen zur Gewinnun
Um uns Aufklärung über

---

leuchtenden Theile der Flamme zu verschaffen, ist die Methode ihrer Natur nach ungeeignet, weil sie gerade da nicht mehr anwendbar ist, wo die Flamme auch im Innern leuchtet, sondern blos im dunkeln vom leuchtenden Mantel umschlossenen Kegel der Flamme, wo man nur die in das Gas hinein diffundirten Verbrennungsproducte hat, wo aber gar keine Verbrennung stattfindet. Die Vorgänge, die das Leuchten einer Kohlenwasserstoffflamme hervorrufen, gehen aber von aussen nach innen vor sich, und nicht im Innern von unten nach oben, wie diess z. B. bei einem Hohofen der Fall ist, bei dem auch ein Diffundiren der Gase mit der äusseren Luft unmöglich ist Sollte die schöne Methode Bunsen's dennoch zu unserem Zwecke angewendet werden, so müsste die Saugröhre vom Mittelpunkte aus durch den leuchtenden Mantel und dann in den blauen Schleier geführt werden, um da Gasproben zu schöpfen. Wäre diess möglich, was nicht der Fall ist, weil in dem leuchtenden Theile die Saugröhre sehr bald durch Russ verstopft wird, so würde sich ein klares Bild von den chemischen Vorgängen beim Leuchten der Flamme ergeben; aber ein ungleich weniger mühsamer Weg ist der synthetische: es ist viel leichter und einfacher, die Vorgänge in der Flamme nachzuahmen, und die dabei eintretenden Erscheinungen zu beobachten.

Betrachten wir die Flamme in Hinsicht auf die Vorgänge beim Leuchten und auf die Frage, ob dabei der Wasserstoff wirklich eher verbrennt als der Kohlenstoff, so haben wir wesentlich dreierlei zu berücksichtigen: einen sauerstofffreien Gasstrom, eine sauerstoffhaltige Atmosphäre und einen Mantel um die Gassäule, in den eine zur vollständigen Verbrennung ungenügende Menge Sauerstoff eingedrungen ist, und in welchem das Leuchten stattfindet. Letzterer Theil ist nun der uns interessirende; in ihm ist also wesentlich Wasserstoff, Grubengas, Elaylgas (als Typus der sich ähnlich verhaltenden leuchtenden Kohlenwasserstoffe) vorhanden, gemengt mit Luft, Alles auf hohe Temperatur erhitzt. Mengt man nun Grubengas und Elayl mit einer ungenügenden Menge Sauerstoff und setzt diess einer hohen Temperatur aus, so hat man die Verhältnisse



Volum des verwendet
wird blos Wasserstoff
30 minus C_4H_4, weil E
ihr doppeltes Volum (
Kohlenstoff annehmen)
statt (durch Bildung v
Vol. C_4H_4 condensirter
lenstoff verbrannt sein
liche Erklärung des
Zuvörderst kam es mi
und Grubengas ohne
puffen mit Knallgas,
hohen Temperatur, k
diesen Versuchen die
aber unten mit Schra
sorptiometerrohr, und
gefüllten Gascylinder;
wöhnlich mit dem Fe
dem Funken des Ind
Wasser und Verpuffe
die Methode so förde
von 2—7 Uhr 13 Ab
einem Eudiometer vo
der Einzelheiten de
genheit liefern, hier

des Miniscus eine Correction anbrachte, die ebenfalls wesentlich zur Vermehrung der Genauigkeit beiträgt.

Ich beabsichtigte also zu elektrolytischem Knallgase 1) Grubengas mit ungenügender Luft und 2) Elaylgas mit ungenügender Luft zuzufügen und nach der Verpuffung die Producte zu untersuchen, ob sich Kohlenstoff ausgeschieden und nur Wasser sich gebildet hätte, oder nur Kohlenoxyd und Kohlensäure oder Wasser und die Oxyde des Kohlenstoffs.

Bei dem vorläufigen Versuche, wobei Elayl mit circa 3 Vol. elektrolytischem Knallgas verpuffte, erhielt ich das überraschende Resultat, dass eine *Vermehrung* der 4 Vol. auf circa 5 Vol. dabei eintrat; es hatte also der Sauerstoff des Knallgases (ich werde es nun in Symbolen H, O bezeichnen) sich nicht nur nicht mit seinem dazu gehörigen freien Wasserstoffe verbunden, auch nicht mit dem H des C_4H_4, auch hatte sich kein Kohlenstoff ausgeschieden, vielmehr war der C zu CO verbrannt, der H des C_4H_4 frei geworden, und der H des Knallgases frei geblieben, also brauchte ich künftig nicht noch Sauerstoff oder Luft zuzusetzen.

Das Verhältniss dürfte um so mehr der Beachtung werth erscheinen, als fast noch nichts über die Verpuffung von brennbaren Gasmengen mit unzureichendem Sauerstoff bekannt ist. Diese Methode, Gase mit Knallgas zu verpuffen, lässt sich vielleicht auch noch weiter verwenden; um z. B. zu zeigen, dass 1 Vol. NH_3 aus ½ Vol. N und 1½ Vol. H besteht, und also bei der Zersetzung desselben 2 Vol. entstehen, brauchte man nur 1 Vol. NH_3 mit 3—6 Vol. trocknem H, O zu mengen und zu verpuffen; nach der Verpuffung würde der Rest 2 Vol. betragen.

Im Folgenden will ich die Elemente der Ablesungen und die darnach berechneten und corrigirten Werthe in der üblichen Weise geben, und dann zur Berechnung und Prüfung der Resultate übergehen.



sen		
Nach abermaligem Zulassen v. H, O	61,65	0,
Nach der Verbrennung	66,76	0,
Nochmals gemessen am andern Tage	65,79	0,
Luft zugesetzt	84,36	0
Luft zugesetzt	96,72	0

NB. Die Luft wurde
gummi straff überbunden
vorn ausgezogenes Rohr
CaCl sich anschliesst (zu
HO), in das Eudiometer
Elaylgas erst mit über 3

Vol. in C.C.

2) *El*

Angewandtes C_4H_4	14,16
dazu H, O	44,15
dazu H, O	55,81
nach der Verbrennung	54,39
dazu Luft	81,90

4) Elayl + Luft, zugleich mit als Analyse des C_4H_4.

	Vol. in C.C.	Druck in Meter.	Temp. °C.	Vol. b. 0°C. u. 1 M. Druck.	
Angewandtes Elayl	17,17	0,3086	24,6	4,86	4,86 Elayl mit
dazu Luft	78,06	0,5579	25,6	39,82	34,96 Luft giebt
nach der Verbrennung	79,52	0,5665	25,2	41,25	1,43 Zunahme.
davon zur Analyse	52,98	0,4514	26,3	21,82	$\frac{21,82}{41,25}$ Rückstand
dazu Luft	86,39	0,5897	26,2	46,49	mit 24,67 Luft giebt
nach der Verbrennung (schwache Explosion)	80,00	0,5591	26,1	40,83	
dazu H, O	100,23	0,6474	22,9	59,87	
nach d. Verpuffung	79,71	0,5553	23,3	40,79	5,70 Contract.
davon ins Absorptionsrohr	47,58	0,6845	26,3	29,71	$\frac{29,71}{40,79}$ von $\frac{21,82}{41,25}$
nach Absorpt. v. CO_2	41,68	0,6884	27,0	26,11	geben 3,60 CO_2.
nochmals, nach längerem Einwirken der Kalikugel	40,78	0,6937	23,0	26,09	

5) Grubengas + Knallgas.

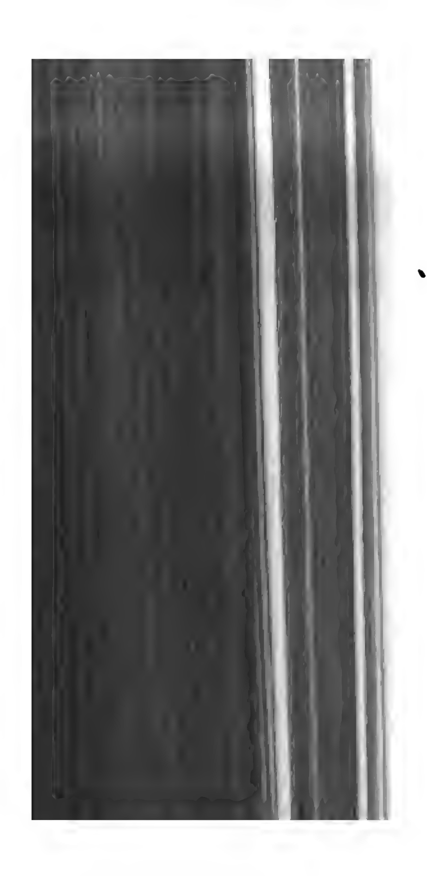
	Vol. in C.C.	Druck in Meter.	Temp. °C.	Vol. b. 0°C. u. 1 M. Druck.	
Angewandtes Gas	18,14	0,2969	27,7	4,89	4,89 Gas mit
dazu H, O	59,32	0,4693	28,0	25,25	20,35 H, O giebt
nach der Verbrennung	42,76	0,4242	28,1	16,45	8,80 Contract.

6) Grubengas + HO.

	Vol. in C.C.	Druck in Meter.	Temp. °C.	Vol. b. 0°C. u. 1 M. Druck.	
Angewandtes Gas	19,89	0,3210	28,1	5,79	5,79 Gas mit
dazu H, O	43,96	0,4261	28,1	16,99	11,20 H, O verp.
dazu Luft	55,89	0,4610	28,0	23,37	nicht; mit 6,38 Luft nicht, giebt
dazu Luft	66,32	0,5063	27,7	30,49	mit 13,50 Luft
nach der Verbrennung	56,86	0,4737	27,6	24,46	6,03 Contract.
davon ab	33,14	0,6631	26,5	20,03	$\frac{20,03}{24,46}$ geben
nach Absorpt. v. CO_2	31,48	0,6726	23,8	19,48	0,55 CO_2.

7) Grubengas + Luft.

	Vol. in C.C.	Druck in Meter.	Temp. °C.	Vol. b. 0°C. u. 1 M. Druck.	
Angewandtes Gas	19,61	0,3147	26,0	5,635	5,635 Gas mit
dazu Luft	75,10	0,5444	25,8	37,36	31,72 Luft verp.
nochmals gemessen	74,62	0,5470	25,4	37,35	nicht; giebt mit
dazu Luft	83,96	0,5811	25,3	44,65	39,015 Luft



dazu Luit

nach der Verbren-
nung

nach Absorpt. v. CO_2

NB. Bei der A
man zur Verpuffun
hinzuzufügen, son
Verpuffung ebenfal
Operation und Mes

Das zu den V
kommen rein und
vorher in für alle
worden. Das Ela
hydrat in einer v
bereitet, zeigte sic
indem 4,86 Vol. n
diese Werthe ents
traction und 2 Vo

also geben die a

enthaltenen Vol. (

$$\begin{array}{l} 4{,}12\ C_2H_4 \\ 0{,}79\ H \\ \underline{0{,}60\ N} \\ 5{,}51\ \text{Gas,} \end{array}$$

und diese Werthe wurden überall in Rechnung gebracht. Setzt man bei der ersten Versuchsreihe (1—4) $C_4H_4 = a$; $O = c$; $H = b$, das Vol. nach der Verbrennung $= V'$, und erinnert man sich, dass

1 Vol. C_4H_4 aus 1 Vol. C und 2 Vol. H besteht,
und 1 Vol. C_2H_4 aus ½ Vol. C und 2 Vol. H, dass
2 Vol. H + 1 Vol. O 2 Vol. HO geben, dass
2 Vol. CO aus 1 Vol. C und 1 Vol. O, und
2 Vol. CO_2 aus 1 Vol. C und 2 Vol. O oder
aus 2 Vol. CO und 1 Vol. O bestehen,

so erhält man für das Vol. des Gasgemenges nach der Verpuffung, wenn man annimmt, dass erst aller C zu CO und der dann übrigbleibende O nur mit H verbrennt, und wenn x die Differenz heisst zwischen dem nach dieser Annahme berechneten Vol. V der Verbrennungsproducte und zwischen dem beobachteten V', folgende Formel:

$$V' = N \pm x + \underbrace{2a}_{\text{CO}} + \underbrace{(2a + b)}_{\text{(H, aus } C_4H_4 \text{ und H, O).}} - \underbrace{2(c - a)}_{\text{verbrannter H.}} \qquad (1)$$

Berechnet man so ein zu kleines Vol., ist also x positiv, so hat sich nicht der ganze nach der Bildung von CO übrig gebliebene O mit dem H verbunden, sondern auch theilweis mit CO zu CO_2; so oft nämlich 1 Vol. O sich mit 2 Vol. CO zu 2 Vol. CO_2 verbunden hat, so oft werden 2 Vol. H frei geworden sein, also $(V' - 2CO + 2CO_2 + 2H)$ eine Volumvermehrung um 2 Vol. stattgefunden haben. In obigen Buchstaben ausgedrückt wäre also bei $+x$ nach der Verbrennung

$$CO_2 = x$$
$$CO = 2a - x$$

das gebildete aber condensirte $HO = 2c - (2a - x) - 2x =$
$= 2c - 2a - x.$

mithin der restirende $H = 2a + b - (2c - 2a - x) =$
$= 4a + b + x - 2c$, oder bei



gendes überlegen mussen

1 Vol. CO besteht aus

es verschwinden also 1
1 Vol. C_2H_4 (und 1 Vo
Contraction bei diesem

Folglich ist C_2H_4 =

und es ist verschwunder

Demnach werden die W
bleibenden Gase:

$C_2H_4 = \frac{x}{3}$ $CO = 2a - \frac{x}{3}$

$H = 4a + b - 2c - x,$

$H = 4a - x$ und

$HO = 2\left(c - \left[\frac{2a - \frac{x}{3}}{2}\right]\right.$

$V' = N + \underbrace{\left(\frac{x}{3}\right)}_{C_4H_4} + \left(2a\right.$

Ad 1) *Elayl mit Knallgas.*

28,80 vor der Verbrennung
5,705 angewandtes Gas $=\begin{cases}0{,}22 & N \\ 5{,}48 & C_4H_4 \quad (a)\end{cases}$

23,095 zugesetztes Knallgas $=\begin{cases}5{,}40 & H \quad (b) \\ 7{,}70 & O \quad (c)\end{cases}$

28,80
31,97 V' nach d. Verbrennung
3,17 Zunahme.

$$\pm x = V' - (N + 6a)$$
$$V' = 31{,}97$$
$$-(N + 6a) = 33{,}10$$
$$-x = 1{,}13;$$

nach der Verbrennung hat man also:

$$\left.\begin{array}{lll} N & 0{,}22 & = N \\ C_4H_4 & 0{,}38 & = \frac{x}{3} \\ CO & 10{,}58 & = 2a - \frac{x}{3} \\ H & 20{,}79 & = (4a + b) - (2c + x) \end{array}\right\} HO = 2{,}41 = 2c - 2a + \frac{x}{3}$$

$$V' = 31{,}97 = N + \frac{x}{3} + \left(2a - \frac{x}{3}\right) + \left(4a + b + x - 3c\right)$$

Ad 2) *Elayl mit Knallgas.*

24,63 Vol. vor der Verbrennung
3,96 Elayl angewandt $=\begin{cases}0{,}15 & N \\ 3{,}81 & C_4H_4 \quad (a)\end{cases}$

20,67 Knallgas zugesetzt $=\begin{cases}13{,}78 & H \quad (b) \\ 6{,}89 & O \quad (c)\end{cases}$

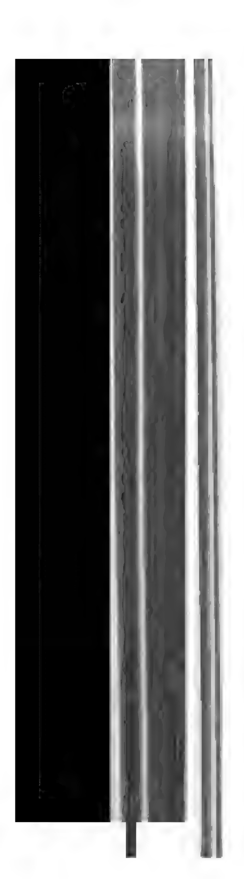
24,63
24,62 V'
1,01 Contration.

$$V' = 23{,}62$$
$$-(N + 6a) = 23{,}01$$
$$x = 0{,}61;$$

nach der Verbrennung hat man:

$$\left.\begin{array}{lll} N & 0{,}15 & = N \\ CO_2 & 0{,}61 & = x \\ CO & 7{,}01 & = 2a - x \\ H & 15{,}85 & = 4a + x \end{array}\right\} HO = 5{,}55 = 2c - 2a - x.$$

$$V' = 23{,}62 = N + x + (2a - x) + (4a + x)$$



$3 \times$ O-Verbrauch

$= 1{,}25$ und Wass

Contr. — O-Verbrauch $= 7{,}39$, die gebild

verhalten sich also wie 1 : 6.

Ad 3) ***Elayl mit Luft.***

Da hier und beim 4. Versuche kein

H, O) zugesetzt wurde, so fällt in der Fo

nung natürlich b weg, alles andere bleibt

da hier x stets positiv war, ist für 3. und

$$V' = N + \underbrace{x}_{CO_2} + \underbrace{(2a - x)}_{CO} + (4a \underbrace{+ x - 2c}_{H}$$

$(2c - 2a - x)$ Wasserdampf

und $x = (V' + 2c) - (N + 6a)$.

Angewandt 4,28 Elayl $= \begin{cases} 4{,}11 & C_4H_4 \text{ un} \\ 0{,}17 & N \end{cases}$

35,38 Luft $= \begin{cases} 27{,}96 & N \\ 7{,}42 & O \end{cases}$

39,66 Vol. vor

40,0 V'

0,56 Zunahme

$V' + 2c = 54{,}86$

$-(N + 6a) = 52{,}79$

$x = 2{,}07$;

nach der Verbennung hat man:

Ad 4) *Elayl mit Luft.*

$$4{,}86 \text{ Elayl} = \begin{cases} 4{,}67 & C_4H_4 \\ 0{,}19 & N \end{cases} \qquad \text{(a)}$$

$$34{,}96 \text{ Luft} = \begin{cases} 27{,}63 & N \\ 7{,}33 & O \end{cases}$$

39,82 Vol. vor Explosion
41,25 V'

1,43 Zunahme.

$$V' + 2c = 55{,}91$$
$$N + 6a = 55{,}84$$
$$0{,}07;$$

man hat nach der Verbrennung:

$$\left.\begin{array}{lll} N & 27{,}82 = & N \\ CO_2 & 0{,}07 = & x \\ CO & 9{,}27 = & 2a - x \\ H & 4{,}09 = & 4a + x - 2c \end{array}\right\} HO = 5{,}25 = 2c - 2a - x.$$

$$V' = 41{,}25 = N + x + (2a - x) + (4a + x - 2c).$$

Als diess zur Analyse mit überschüssigem Sauerstoff verbrannt wurde, erhielt ich 10,78 Contraction; wenn wirklich blos CO und H verbrannt ist, also die Rechnung richtig ist, muss (s. Bunsen's gasom. Method. p. 102)

$$\frac{CO}{2} + \frac{3H}{2} - \text{Contraction} = 0 \text{ sein; hier ist}$$

$$\frac{CO}{2} = \frac{9{,}27}{2} = 4{,}635$$

$$\frac{3H}{2} = \frac{12{,}27}{2} = 6{,}135$$

$$4{,}635 + 6{,}135 = 10{,}77$$
$$- \text{Contr. } 10{,}78$$
$$- 0{,}01, \text{ also } 0.$$

Ad 5) *Grubengas + Knallgas.*

Bei den mit Grubengas gemachten 3 Versuchen war x immer positiv. Weil 1 Vol. C_2H_4 nur 1 Vol CO_2 liefert. aber 1 Vol. C_4H_4: 2 Vol. CO oder CO_2, so muss bei der Formel zur Berechnung der Verbrennungsproducte hier überall 1a weniger sein; im Uebrigen bleibt Alles ungeändert; es ist also

$$V' = N + \underbrace{x}_{CO_2} + \underbrace{(a - x)}_{CO} + \underbrace{(3a + b + x - 2c)}_{H} \text{ und } \underbrace{(2c - a - x)}_{HO}$$

$$x = (V' + 2c) - (N + 4a + b).$$

4,89 Angewandtes Gas = { 3,66 C_2H_4 ; 0,53 N ; 0,70 H }
20,36 Knallgas = { 13,57 H ; 6,79 O }

25,25 Vol. v. d. Verbre
16,45 V'
8,80 Contraction.

$$V + 2c = 30{,}02$$
$$-(N + 4a + b) = 29{,}44$$
$$x = 0{,}58$$

und nach der Verbrennung hat man:

N	0,53	= N	HO = 8,13 = 2c —
CO_2	0,58	= x	
CO	3,08	= a — x	
H	12,26	= 3a + x + b — 2c	

$$V' = 16{,}45 = N + x + (a - x) + (3a + x + b - 2c).$$

Ad 6) *Grubengas mit Knallgas und Luft.*

5,79 Grubengas = { 4,33 C_2H_4 ; 0,63 N ; 0,83 H }
11,20 Knallgas = { 7,47 H ; 3,73 O }
13,50 Luft = { 2,83 O ; 10,67 N }

30,49 Vol. vor der Verbren

30,49 Vol. vor der Verbrennung
24,46 V'
6,03 Contraction.

$$V' + 2c = 37{,}58$$
$$-(N + 4a + b) = 36{,}92$$
$$x = 0{,}66;$$

nach der Verbrennung hat man:

N	11,30	= N	HO = 8,13 = 2c —
CO_2	0,66	= x	
CO	3,67	= a — x	
H	8,83	= 3a + b + x — 2c	

$$V' = 24{,}46 = N + x + (a - x) + (3a + b + x - 2c).$$

Durch Absorption wurde 0,67 CO_2 gefunden; b
net 0,66 CO_2.

Ad 7) *Grubengas mit Luft.*

$$\begin{array}{lll} 5{,}64 \text{ Angewandtes Gas} = \left\{ \begin{array}{ll} 4{,}22 & C_2H_4 \\ 0{,}61 & N \\ 0{,}81 & H \end{array} \right. & & \begin{array}{l} (a) \\ \\ (b) \end{array} \\ 39{,}01 \text{ Luft} \qquad = \left\{ \begin{array}{ll} 8{,}18 & O \\ 30{,}83 & N \end{array} \right. & & (c) \\ \qquad\qquad\qquad\quad \overline{44{,}65} \text{ Vol. vor der Verbrennung.} \end{array}$$

$$\begin{array}{rl} V' + 2c = & 52{,}39 \\ -(N + 4a + b) = & 49{,}13 \\ \hline x = & 3{,}26; \end{array}$$

und nach der Verbrennung hat man:

$$\begin{array}{llll} N & 31{,}44 & = N & \\ CO_2 & 3{,}26 & = x & \\ CO & 0{,}96 & = a - x & \Big\} HO = 8{,}88 = 2c - a - x \\ H & 0{,}37 & = 3a + b + x - 2c & \\ \hline V' = & 36{,}03 & = N + x + (a - x) + (3a + b + x - 2c). & \end{array}$$

Durch Absorption wurde gefunden: 3,21 CO_2; berechnet: 3,26.

Man sieht aus allen diesen Versuchen, dass, ehe ein Theilchen H verbrennt, aller C zu CO verbrannt war, und dass sich der dann übrige Sauerstoff in CO und H theilte. Nur bei Nr. 1 kommt $-x$ vor, ein Zeichen, dass noch unverbrannter Kohlenwasserstoff da war, wenn auch nur 0,38 Vol.; ob diess ein Beobachtungsfehler ist, oder ob es durch die geringe Menge des vorhandenen O und die dadurch geringe Hitze des verbrennenden Gemenges entstand, vermag ich nicht anzugeben, wahrscheinlich ist das Letztere. Jedenfalls aber lässt sich als gewiss annehmen, dass bei der hohen Temperatur der Flamme aller ausscheidbarer C zu CO verbrennt, ehe etwas H verbrennt; und hiernach muss also die Erklärung des Leuchtens umgestaltet werden. Vorher jedoch ist es vielleicht nützlich, noch folgenden Versuch anzuführen: Nähert man einen stark rothglühenden Glasstab einem in die Luft strömenden Strahle von C_2H_4, so entzündet sich dieser, nach kurzer Zeit jedoch wird der Entzündungsversuch nicht mehr gelingen; hält man nun den so etwas abgekühlten Glasstab schnell in einen Strom Elaylgas, so wird er dasselbe noch ein oder zwei Mal entzünden; erhitzt man dann den

Stab aufs Neue und bringt ihn, we
genug ist, um C_4H_4 zu entzünden,
stoffgas, so wird er diesen noch
Also entzündet sich H bei der nie
herer Temperatur und C_2H_4 am sc

Nach alledem drängt sich uns
die Natur der leuchtenden Flamme

Im Innern der Flamme find
statt, nur in dem Schleier und in
tenden Mantels, der ihm zunächst
möglich, dass durch eine Schicht
und Kohlenstoffs eine Spur Sauer
Die sich im Innern befindenden
sind blos durch Diffusion dahin
Hitze der Flamme stammt also v
brennungszone, her; die Temperat
und des Mantels nimmt natürlich n
daher ist der leuchtende Theil, in v
durch die Hitze ausgeschieden w
dünne Hülle des dunkeln Kegels,
die Temperatur, bei der die Kohle
H zerfallen, sich bis in die Mitte
ganze Innere, so dass man hier
Flamme hat. Indem dann der
sauerstoffreichen Schleier sich nähe
und hauptsächlich während dieser
er, und zwar desto stärker, je le
Kohle, die in einem Luftstrome ve
leuchtet, je heftiger derselbe ist, u
am stärksten leuchtet. Es verbr
Schleier Kohlenoxyd und Wasserst
ser Schleier am untersten Theile
einen leuchtenden Mantel bildet, i
da die ganze Masse der innern Ga
dass in einiger Entfernung von dem
auch nur schmaler Ring so weit e
dass eine Ausscheidung von Kohle
wasserstoffen stattfände. Dieses Nich
selbst der von reinem Elayl, in F

dehnung der hohen Schleiertemperatur sieht man auch, wenn man die Flamme ganz klein macht, dann findet blos Verbrennung im Ganzen statt, ehe eine Zersetzung erfolgen konnte, wie im untersten blauen Theile einer leuchtenden Flamme. Also beruht das Leuchten auf durchaus weiter nichts, als auf der Zusammensetzung des Gases vor der Verbrennung und nicht auf einem Späterverbrennen des Kohlenstoffs. Denn giebt man dem Kohlenstoff im Innern Gelegenheit zu verbrennen dadurch, dass man das Gas vorher mit Luft mengt, so verbrennt er, wie überall, eher als der Wasserstoff, und zwar schon im Innern, wo bei einer normalen Flamme gar keine Verbrennung stattfinden, kein Sauerstoff sein darf; verbrennt doch der Kohlenstoff schon theilweis in dem Wasserdampfe, der im Innern sich befindet. Es ist daher auch wahrscheinlich, dass ein trocknes Leuchtgas etwas mehr Licht giebt als ein sehr feuchtes.

Hiernach erklärt sich ungezwungen die ganze Gestalt der Flamme und ihrer Theile und alle ihre Eigenthümlichkeiten; sie kann eben unten nicht leuchten, der leuchtende anfangs dünne Mantel muss schnell an Dicke zunehmen, wie der Kegel von Innen an Dicke abnimmt, lediglich in Folge der Temperaturverhältnisse; im Innern der Flamme kann und darf kein Sauerstoff sein, und somit keine Verbrennung stattfinden, weil sonst die Zersetzung der Kohlenwasserstoffe in Kohle und Wasserstoff, das Wichtigste, nicht vor der Verbrennung stattfindet, und somit die Flamme nicht leuchtet, denn wenn Kohlenstoff und Wasserstoff mit ungenügendem Sauerstoff beisammen sind, so verbrennt stets erst der Kohlenstoff. Desshalb kann man auch die Bestimmung der zur Verbrennung des ausscheidbaren, leuchtenden Kohlenstoffs nöthigen Sauerstoffmenge zur Werthbestimmung des Leuchtgases benutzen.

Die Verbrennungsproducte und -educte, Kohlensäure, Wasserdampf und Stickstoff verbreiten sich, wie in die freie Luft, so auch mit in den innern blauen Kegel, daher man auch hier einigen Zusammenhang mit dem Fortschreiten der Verbrennung und Zersetzung nachweisen

kann. Den ganzen grossen Mantel von Kohlensäur Wasserdampf, Stickstoff und Luft, der den Schleier un giebt, einen grossen, wenn auch unsichtbaren Theil d Flamme (mit Landoldt) zu nennen, halte ich für u richtig, da die Flamme eben da aufhört, wo nichts mel verbrennt, wo sie nicht mehr sichtbar ist, wo Sauerst im Ueberschuss ist, weil man nicht wohl einen blos Strom heisser Kohlensäure mit Wasserdampf und Lı „Flamme“ nennen oder als Theil eines solchen bezeichn kann.

Wenn man noch einige weitere Kenntnisse von d Flamme haben wird, dann wird es möglich sein, ei Formel zur Berechnung der theoretischen Leuchtkr eines Gases aufzustellen, so ähnlich wie man eine theor tische Heizkraft hat. Mit Hülfe einer solchen Form wird man dann aus einer Analyse ersehen können, w viel sich Licht aus einer Quantität eines Gases erhalt lässt, und wie viel der eine oder andere Brenner Nutzeffe giebt. Bis jetzt steht die Mühe, die man auf eine g wöhnliche Gasanalyse verwendet, noch in keinem Verhäl nisse zu den Aufschlüssen über den Werth des Gase die man dadurch erhält. Im Laboratorium des Her Blochmann sind weitere Arbeiten jetzt im Gange, u zu einer solchen Formel zu gelangen.

Am Schlusse sei es mir vergönnt, noch einige klei zufällige Beobachtungen zu erwähnen, die ich über d Leuchten von Flammen durch hineingebrachte Chlormetal machte. Bringt man auf einem zur Aufnahme von etw Flüssigkeit mit einer Oehse versehenen Eisendrahte sal saure Kupferchlorürlösung in die Flamme der Bunsen schen Lampe, so entsteht über dem Drahte eine kur Zeit (so lange noch Wasser verdampft) andauernde leuc tende Flamme, die an einen hineingehaltenen kalten P cellanschälchen einen Russ absetzt, der aus metallisch Kupfertheilchen besteht, wie man leicht nachweisen kar Ebenso, jedoch bei manchen nicht ohne besondere A merksamkeit, kann man auch mit folgenden Chloriden ei Flamme leuchtend machen:

$FeCl$,	$PdCl_2$,
Cu_2Cl,	$AuCl_3$,

dagegen gelingt es nicht mit:

$ZnCl$,	$AgCl$,
$SbCl_3$,	$SnCl_2$
$PtCl_2$,	$HgCl$,

also mit den Chloriden der flüchtigen Metalle; mit denen der Alkalien und Erden geht es natürlich noch weniger.

Man kann diesen Versuch sehr leicht anstellen, nur nehme man nicht zu wenig Flüssigkeit auf den Eisen-, Kupfer- oder Platindraht, und bringe sie *schnell* in eine *starke* Flamme. Am schönsten und leichtesten gelingt es mit Cu_2Cl und $FeCl$; bei diesen erhebt sich über der Drahtschlinge eine starke, gelbe, russende Flamme; am wenigsten gut gelingt es mit $AgCl$ und $SnCl_2$. Ob diess Leuchten blos von Metallen herrührt, oder auch mit durch das Chlor bewirkt wird, welches Kohlenstoff frei macht, kann man bei diesem einfachen Versuche nicht entscheiden.

XXXVII. Fortgesetzte Bemerkungen über das Dianium.

Von

R. Hermann.

Um meine Angaben zu prüfen, dass der Columbit von Bodenmais Tantalsäure enthalte, und dass desshalb die aus diesem Mineral abgeschiedene Säure beim Kochen mit Salzsäure und Zinn eine ungefärbte Flüssigkeit gebe, machte v. Kobell Versuche mit Gemengen von Tantalsäure und den metallischen Säuren, die aus Tyrit und Columbit von Tammela (Dianit) abgeschieden worden waren. Beim Kochen dieser Gemenge mit Salzsäure und

Zinn entstanden *olivengrün* und *bläulichgrün* gefärbte Flü sigkeiten.

Hier wäre also zu constatiren, dass eine Beimengur von Tantalsäure zu den Säuren des Niobiums, die son so intensiv und rein blaue Färbung der Säure verhinder Wesshalb entstand aber bei v. Kobell's Versuchen ei *grüne* Färbung der Flüssigkeit? Dieser Umstand lässt si nicht aus den Eigenschaften der Tantalsäure und d Säuren des Niobiums erklären, und rührt daher offenb von einer fremdartigen Beimengung her; über die i nicht urtheilen kann, da ich bisher die im Tyrit u Dianit enthaltenen metallischen Säuren nicht unter Händ hatte.

Wünschenswerth wäre es übrigens, dass sich v. Kobe auf dem von mir eingeschlagenen Wege von dem Vorko men der Tantalsäure im Columbite von Bodenmais üb zeugte. Durch Behandeln des Sulphats dieser Säure n schwacher Natronlauge, in den von mir wiederholt ang gebenen Proportionen, kann man leicht Tantalsäure a scheiden. Ebenso erhält man mit der Säure des Colu bits von Bodenmais Chloride, die sich durch schwach Erhitzen leicht in weisses und gelbes Chlorid scheid lassen. Das weisse Chlorid giebt beim Zersetzen dur Wasser reine niobige Säure. Das gelbe Chlorid dageg enthält über 60 p.C. Tantalsäure. Nach der Umwandlu des gelben Chlorids in Sulphat erhält man noch leich wie aus der ursprünglichen Säure beim Behandeln Natronlauge eine grosse Menge Tantalsäure.

XXXVIII.
Ueber einige Gold-Zinn-Legirungen.

Von

A. Matthiessen, F. R. S., und **M. v. Bose.**

In einer früheren Untersuchung*) war beobachtet worden, dass die Gold-Zinn-Legirungen sehr zur Krystallisation geneigt sind, und aus den damals erhaltenen Resultaten wurde geschlossen, dass einige von ihnen chemische Verbindungen seien. Um zu erfahren, ob diese aus den geschmolzenen Metallen auskrystallisiren würden, wurden die folgenden Experimente gemacht.

Die Metalle wurden in den angemessenen Verhältnissen abgewogen und in einem Tiegel über einer vierfachen Bunsen'schen Lampe zusammen geschmolzen, während eine Gasflamme von oben auf die Oberfläche spielte, um die Oxydation des Zinns zu verhindern. Wenn geschmolzen, wurde die untere Lampe, aber nicht die obere Flamme, weggenommen und die Legirung abkühlen gelassen, bis die Oberfläche fest zu werden begann, worauf die flüssige Legirung von den Krystallen abgegossen wurde. Natürlich wurden die Metalle allemal gut umgerührt und mehrmals umgeschmolzen, ehe für die Analyse krystallisirt wurde.

Als die Metalle in den Verhältnissen zusammen geschmolzen wurden, um $AuSn_2$ (= 62,9 p.C. Au) und $AuSn_3$ (= 53,1 p.C. Au) zu bilden, konnten in beiden Fällen keine Krystalle erhalten werden. Wenn jedoch mehr Zinn zugesetzt wurde, so dass sich die Legirung $AuSn_4$ (= 45,9 p.C. Au) bildete, so fand eine Trennung in eine unkrystallinische Masse mit einem glasigen Bruche und in eine sehr krystallinische statt: diese können durch Schmelzen leicht von einander getrennt werden, denn die erstere hat einen viel höheren Schmelzpunkt als die zweite. Die Le-

*) *Philos. Trans. 1860. p. 170.*

girung mit 43,5 p.C. Gold verhielt sich ebenso. Die A lysen der verschiedenen Theile dieser Legirungen sind der folgenden Tabelle gegeben. Das Gold wurde bestin durch Auflösen der Legirung in Königswasser und Nie schlagen des Goldes aus der stark salzsauren Lösung schwefligsaurem Natron.

Zusammensetzung der Legirung.	Analyse des unkrystallinischen Theils, in Procenten von Gold.			Analyse der Krystall		
	1*)	2*)	3*)	1. Kryst.	2. Kryst.	3. Kr
45,9 Au 54,1 Sn	47,7	48,3	49,0	43,3	43,3	42,
				1. Kryst.	4. Kryst.	Rüc
43,5 Au 56,5 Sn	47,0	—	—	43,3	43,1	41,

Im ersten Experiment wurden gegen 300 Grm. Legirung angewendet, wovon der unkrystallinische Tl gegen 150 Grm. wog; im zweiten Falle betrug der krystallinische Theil gegen 50 Grm. von 250 Grm. Legirung.

Bei Zusatz von mehr Zinn fand nicht wieder e solche Trennung in zwei Massen statt. Die folgende belle giebt die Resultate der Experimente mit den an ren Legirungen.

Zusammensetzung der Legirung.	Procente von Gold in d. 1. Krystallisation.	Procente von Gold in der	Procente Gold in Rückstan
41,8 Au 58,2 Sn	43,6	2. Kryst. 43,6	40,8
40,5 Au 59,5 Sn	42,9	6. Kryst. 38,7	
37,5 Au 62,5 Sn	39,7	4. Kryst. 37,6	32,9
35,0 Au 65,0 Sn	37,5	4. Kryst. 32,6	30,6

*) Diess wurde, um den krystallisirbaren Theil der Legir vollständiger zu trennen, wiederholt umgeschmolzen; und sobald Theil fest geworden war, wurde der Rest abgegossen. Das zuerst erstarrte, wurde analysirt.

Zusammensetzung der Legirung.	Procente von Gold in d. 1. Krystallisation.	Procente von Gold in der	Procente von Gold im Rückstand.
32,5 Au 67,5 Sn	36,8	4. Kryst. 35,2	28,7
30,0 Au 70,0 Sn	33,8	6. Kryst. 31,5	25,3
25,0 Au 75,0 Sn	27,4		20,1

Das Gewicht der Legirungen betrug gewöhnlich gegen 260 Grm., und das jeder Krystallisation durchschnittlich 40 Grm. In der letzten Legirung konnten Krystalle, die sich zur Analyse eigneten, nur in der ersten Krystallisation erhalten werden: der Rückstand jedoch, gewissermassen die Mutterlauge, wurde vier Mal umkrystallisirt, ehe er analysirt wurde.

Wir verdanken der Freundlichkeit des Herrn Prof. Miller in Cambridge die folgenden Bestimmungen der krystallinischen Form der obigen Legirungen.

Beschreibung der Krystalle von Gold und Zinn.

Pyramidal: 001, 101 = 50° 2,7′.

Beobachtete Formen: 001, 102, 104, 304, 201, 112, 114, mit sehr undeutlichen Spuren der Formen: 502, 401, 203.

Die am häufigsten vorkommende Combination war: 001, 201, 112.

Die Winkel zwischen Normalen auf die Flächen sind nach dem Mittel der besten Beobachtungen:

001, 104 = 16° 37′.	001, 401 = 78° 10′.
001, 102 = 30° 50′.	001, 114 = 22° 53′.
001, 203 = 38° 31′.	001, 112 = 40° 10′.
001, 304 = 41° 50′.	201, 021 = 81° 45′.
001, 201 = 67° 16′.	112, 112 = 54° 16′.
001, 502 = 71° 28′.	201, 112 = 44° 17′.

Die Flächen der Form 001 sind gross und (die aller übrigen Formen äusserst schmal und ge uneben.

Spaltung nach 001 sehr vollkommen.

Andere Formen als die eben beschriebenen in keiner der dargestellten Legirungen beobachte

Die grössten und schönsten Krystalle wurden von den Legirungen, die ungefähr 41 p.C. Gold e Die Tafeln waren mitunter, wenn sie von 300 G tallisirt wurden, gegen 30 Mm. lang und 15 M d. i. die Höhe und Breite der Masse im Tiegel. S gewöhnlich bronzefarbig, in Folge einer geringe tion des Zinns: ihre wahre Farbe war die d Alle diese Legirungen schreien wie das Zinn, mit der Zange zertheilt werden, und sie sind alle spröde.

Aus den obigen Experimenten ist nun e 1) dass die wohl ausgebildeten Krystalle nicht bestimmtes Verhältniss der Bestandtheile der beschränkt sind, sondern dass sie allen Proporti schen der von 43 p.C. und der von 27,4 p.C. Gol sind; 2) dass die Krystalle und der Rückstand ni Zusammensetzung haben. Diese Thatsachen stir den von Cooke*) in seiner Untersuchung über timon-Legirungen gefundenen überein: er be dass Zink und Antimon sich verbinden und k krystallinische Formen hervorbringen können in Verhältnissen als denen ihrer chemischen Aequi

---

*) Sillimann's Americ. Journ. (2.) Vol. XX, p. 222 u LXIV, 90.

XXXIX.
Ueber die Blei-Zink- und Wismuth-Zink-Legirungen.

Von

A. Matthiessen, F. R. S., und **M. von Bose.**

Der Umstand, dass Blei und Zink, und Wismuth und Zink nicht in jedem Verhältnisse Legirungen bilden, ist bekannt genug, aber wir glauben, es sind keine Bestimmungen gemacht worden, in wie weit sich diese Metalle mit einander verbinden.

Die folgenden Versuche wurden gemacht, um quantitativ zu bestimmen, wie viel Zink sich in Blei und Wismuth, und auf der anderen Seite wie viel Blei und Wismuth sich in Zink auflösen kann.

Die Metalle*) wurden in einem hessischen Tiegel über einer vierfachen Bunsen'schen Lampe geschmolzen, mit dem Stiel einer Thonpfeife eine Viertelstunde lang umgerührt und dann ruhig im geschmolzenen Zustande eine halbe Stunde stehen gelassen: während der ganzen Zeit brannte eine Gasflamme auf der Oberfläche der geschmolzenen Metalle. Sie wurden darauf in eine poröse Thonzelle gegossen, welche vorher in einem grösseren mit Sand gefüllten Tiegel rothglühend gemacht worden war. Es dauerte gewöhnlich gegen zwei Stunden, ehe die Metalle fest wurden: in einigen Fällen wurde der Tiegel mit der Zelle in einen Ofen bei schwachem Feuer gesetzt, um ihn langsamer zu kühlen; aber die Trennung schien dabei nicht vollkommener zu sein, als wenn in der gewöhnlichen Weise gekühlt wurde. Wenn kalt, wurde die Zelle zerbrochen und der obere Theil der Legirung vom unteren durch einen Schlag mit dem Hammer getrennt.

Das Gewicht jedes Gusses war ungefähr 300 Grm., seine Höhe gegen 100 Mm. und sein Durchmesser gegen 25 Mm.

---

*) Gereinigt wie beschrieben in *Philos. Trans. 1860. p. 177.*

Blei-Zink-Legirungen.

Zinkende. Gegen 12 Grm. wurden von der Mitte d Zinkendes, mit Vermeidung der Aussenseite, genomme Der grösste Theil des Zinks wurde durch verdünnte Sal säure entfernt, das Uebrige in Salpetersäure gelöst u durch Schwefelwasserstoff niedergeschlagen; das gew schene Schwefelmetall wurde durch rauchende Salpetersäu oxydirt und das Blei als schwefelsaures Salz gewogen. Od statt mit Schwefelwasserstoff zu fällen, wurden die salpete sauren Salze durch Ammoniak und kohlensaures Amm niak niedergeschlagen und das Blei als Oxyd gewogen.

Bleiende. — 8 Grm. wurden in Salpetersäure gelö durch Schwefelwasserstoff niedergeschlagen, das Filtr fast zur Trockniss verdampft und wieder mit Schwef wasserstoff behandelt; das Zink wurde durch kohle saures Natron niedergeschlagen und dann als Oxyd g wogen.

Analysen der Blei-Zink-Legirungen.

Zur Analyse genommen.		Gefunden.	Procente.
	50 p.C. Pb und 50 p.C. Zn.		
Bleiende	8,000 Grm.	0,162 ZnO.	1,62 Zn.
Zinkende	12,450 „	0,164 PbO.	1,22 Pb.
	66,6 p.C. Pb und 33,3 p.C. Zn.		
Bleiende	8,000 „	0,162 ZnO.	1,62 Zn.
Zinkende	12,55 „	0,162 PbO.	1,20 Pb.
	4 p.C. Pb und 96 p.C. Zn.		
Oberes Ende	14,170 „	0,247 $PbO.SO_3$.	1,20 Pb.
Unteres Ende	19,850 „	0,340 „	1,17 „
	96 p.C. Pb und 4 p.C. Zn.		
Oberes Ende	8,000 „	0,163 ZnO.	1,63 Zn.
Unteres Ende	8,000 „	0,179 „	1,79 „

Wismuth-Zink-Legirungen.

Wismuthende. — Gegen 3 Grm. wurden in Salpete säure gelöst, mit Zusatz von Salzsäure eingedampft, u die Salpetersäure zu zerstören, durch Schwefelwassersto

niedergeschlagen, fast zur Trockne eingedampft und wieder mit Schwefelwasserstoff behandelt; das Zink wurde endlich durch kohlensaures Natron niedergeschlagen und als Oxyd gewogen. Die mit einem * bezeichneten Analysen wurden in der folgenden Weise gemacht: die Legirung wurde in Salpetersäure gelöst, mit Wasser verdünnt und das Wismuth durch Ammoniak und kohlensaures Ammoniak niederschlagen. Das Wismuth wurde abfiltrirt und mit einer Mischung von 10 Th. Wasser, 2 Th. Ammoniak und 1 Th. kohlensauren Ammoniaks gewaschen. Das Filtrat wurde mit einem Ueberschuss von kohlensaurem Natron versetzt und auf dem Wasserbade in einer Platinschale eingedampft; wenn trocken, wurde es mit Wasser befeuchtet und wieder zur Trockne eingedampft, um die letzten Spuren von Ammoniaksalzen zu vertreiben. Die trockne Masse wurde dann in ein Becherglas gespült, schwach sauer gemacht, gekocht und im Kochen durch kohlensaures Natron gefällt; das Zink wurde als Oxyd gewogen.

Zinkende. — Gegen 12 Grm. wurden genommen, das Zink zum Theil durch verdünnte Salzsäure entfernt, der Rest in Salpetersäure gelöst und durch Ammoniak und kohlensaures Ammoniak niedergeschlagen: das Wismuth wurde als Oxyd gewogen.

Analyse der Wismuth-Zink-Legirungen.

	Genommen.	Gefunden.	Procente.
	50 p.C. Bi und 50 p.C. Zn.		
Zinkende	15,520 Grm.	0,420 BiO_3.	2,42 Bi.
Zinkende	13,990 „	0,386 „	2,48 „
Wismuthende	8,000 „	1,385 ZnO.	13,85 Zn.
	50 p.C. Bi und 50 p.C. Zn.		
Zinkende	14,2042 „	0,3784 BiO_3.	2,39 Bi.
*Wismuthende	3,5060 „	0,3795 ZnO.	8,65 Zn.
	80 p.C. Bi und 20 p.C. Zn.		
Oberes Ende	2,990 „	0,525 ZnO.	14,0 Zn.
*Oberes Ende	3,0096 „	0,5295 „	14,1 „
Unteres Ende	3,694 „	0,597 „	12,93 „
*Unteres Ende	2,9758 „	0,4885 „	13,1 „

	Genommen.	Gefunden.	Procente.
80 p.C. Bi und 20 p.C. Zn.			
*Oberes Ende	2,5542 Grm.	0,5208 ZnO.	16,3 Zn.
*Unteres Ende	2,5356 „	0,4206 „	13,3 „
80 p.C. Bi und 20 p.C. Zn.			
*Oberes Ende	2,5778 „	0,4548 ZnO.	14,1 Zn.
*Unteres Ende	2,5757 „	0,2830 „	8,8 „
5 p.C. Bi und 95 p.C. Zn.			
Oberes Ende	13,230 „	0,351 BiO_3.	2,38 Bi.
Unteres Ende	16,050 „	0,430 „	2,40 „

Aus den gegebenen Analysen geht hervor, dass unte den oben beschriebenen Verhältnissen, Blei nur 1,6 p.(Zink, und Zink 1,2 p.C. Blei auflöst; dass ferner Zink nu auflöst 2,4 p.C. Wismuth und Wismuth 8,6—14,3 p.C. Zinl

Wenn wir nun gleiche Theile Blei und Zink nehmer sie zusammenschmelzen, gut umrühren und die Legirun schnell abkühlen, so können wir die erhaltene Legirun als eine mechanische Mischung von Lösungen von 1,2 p.(Blei in Zink und 1,6 p.C. Zink in Blei betrachten. Un dasselbe kann gesagt werden von den Wismuth-Zink-Le girungen, wenn man sie zusammenschmilzt in grössere Proportionen als die, in denen sich diese Metalle in eir ander auflösen.

XL.

Notiz über Ammoniakgehalt des destillirte Wassers und Eisenoxyd in Statu nascenti

Von

Dr. L. C. Le Voir.

Eisen in Holz oder in Geweben rostend übt eine zerstörenden Einfluss darauf aus.

Kuhlmann schrieb diess 1859 der Uebertragung de Sauerstoffs durch das Eisenoxydul zu, ausser dieser U

sache bemerkte ich noch eine andere, dass in Statu nascenti Eisenoxyd das Vermögen hat, Alkalien aus ihren Salzen frei zu machen.

Gusseisen an Messing gelöthet und in Kochsalzlösung rostend giebt Krystalle von kohlensaurem Natron auf der Oberfläche des Messings.

Ist in der Kochsalzlösung zugleich Salmiak zugegen, so bemerkt man starke Ammoniakentwickelung. Mit einem Daniell'schen Element, Eisen als Anode und Kupfer als Kathode in Kochsalzlösung, mit oder ohne Salmiak, bemerkt man dieselbe Erscheinung. Das Eisenoxyduloxyd hat demnach im Statu nascenti das Vermögen, Natron und Ammoniak aus ihren Verbindungen auszutreiben. Zink, welches sich in Ammoniaksalz enthaltendem Wasser oxydirt giebt ebenfalls Ammoniakentwickelung.

Vielleicht kann diese Eigenschaft in der qualitativen Analyse zur Entdeckung sehr kleiner Mengen von Ammoniak mit Vortheil benutzt werden.

Eisenfeile in Wasser rostend giebt bekanntlich bisweilen an einem darüber gehängten rothen Lakmuspapierstreifchen alkalische Reaction.

Die Gegenwart von Ammoniaksalzen im Wasser bedingt diese Erscheinung, denn destillirtes Wasser nochmals mit wenig Schwefelsäure destillirt, giebt ein nicht saures aber dennoch Schwefelsäure haltendes Destillat. Dieses Destillat mit in Leuchtgas ausgeglühter Eisenfeile rostend giebt alkalische Reaction. Dasselbe Wasser, nachdem die Eisenfeile lange gerostet hat, abermals mit in Leuchtgas ausgeglühter Eisenfeile einige Tage rostend, giebt keine alkalische Reaction. Der Ammoniakgehalt der mit Wasserdämpfen übergegangenen Ammoniaksalze würde demnach von dem sich bildenden Eisenoxyde ausgetrieben.

Das starke Haften des Eisenoxyds an Glas, welches durch Rosten der Eisenfeile gebildet worden ist, kann auch durch die ätzende Wirkung der daraus frei gemachten Alkalien verursacht sein. An den Schraubendampfschiffen will man bemerkt haben, dass das Kupfer der Belegung (*Yellow Metal*) unter Meerwasser bald zerstört wird, wenn man eine eiserne Schraube hat. Die eiserne Schraube

selbst oxydirt und bekleidet sich stark, darum hat man jetzt messingene Schrauben angewendet. Auch Nägel davon werden an Seeschiffen stets benutzt. Beim Rosten von Eisen in Meerwasser ist vielleicht die stetige Natron-(Ammmoniak-?) Entwickelung an der Oberfläche des damit metallisch verbundenen Messings Ursache der Zerstörung, ungeachtet der starken Bewegung des Meerwassers.

Leiden, November 1861.

XLI.

Mittheilungen aus dem Universitäts-Laboratorium in Bonn.

1) Ueber das Stibmethyl und seine Verbindungen.

Von

Prof. H. Landolt.

Vor längerer Zeit, nachdem Löwig und Schweizer durch Einwirkung von Jodäthyl auf Antimonkalium das Stibäthyl dargestellt hatten, versuchte ich auf analoge Weise eine Verbindung des Antimons mit Methyl zu erhalten*). Das Radical Stibtrimethyl, welches hierbei resultirte, zeichnete sich besonders dadurch aus, dass es mit Jodmethyl sogleich eine krystallisirbare Verbindung einging. Diese Substanz war der Ausgangspunkt zur Darstellung einer Reihe von Körpern, welche alle die Atomgruppe $Sb(C_2H_3)_4$ als gemeinsames Radical enthielten und als Stibmethyliumverbindungen bezeichnet wurden. Die Untersuchung erstreckte sich damals nur auf diese letzteren Körper, von dem Stibtrimethyl oder Stibmethyl wurde blos festgestellt, dass dasselbe sich mit 2 At. Cl, Br etc verbindet und demnach vollkommen analog dem Stibäthyl

---

*) Dies. Journ. LII, 385 u. LVII, 129.

verhält*). In Folgendem ergänze ich die bis dahin noch unvollständig gebliebenen Angaben über dieses Radical und seine Verbindungen.

Man erhält Stibmethyl leicht bei der Einwirkung von Jodmethyl auf eine Legirung von 4 Th. Antimon und 1 Th. Natrium, welche zuvor fein gepulvert und mit dem gleichen Volum Quarzsand vermischt in kleine Kolben gebracht wird. Beim Erwärmen verflüchtigt sich zuerst überschüssiges Jodmethyl und hierauf Stibmethyl als farblose Flüssigkeit, jedoch gelingt es nicht, die beiden Verbindungen durch Auffangen in zwei gesonderten Vorlagen zu trennen, in der Art, wie diess von Löwig und Schweizer bei der Darstellung des Stibäthyls geschah. Mit dem Stibmethyl geht nämlich zugleich auch immer Jodmethyl über, beide vereinigen sich in der Vorlage nach kurzer Zeit und bilden eine erstarrte Masse von Stibmethyliumjodid ($Sb(C_2H_3)_4J$). Es ist am zweckmässigsten, zuerst sämmtliches Stibmethyl in diese Verbindung überzuführen, da es aus derselben leicht vollkommen rein wieder abgeschieden werden kann. Man verbindet die Kolben nach einander vermittelst einer niedersteigenden Destillationsröhre mit einer dreihalsigen Flasche, welche zur Hälfte mit Wasser gefüllt ist, und durch die ein Strom von Kohlensäure geleitet wird. Das Gemenge von Stibmethyl und Jodmethyl, welches beim Erwärmen der Kolben nach und nach am Boden der Flasche sich ansammelt, verwandelt sich bald in eine feste Masse, die durch Schütteln in dem überstehenden Wasser gelöst werden kann. Hierbei muss sich noch überschüssiges Jodmethyl abscheiden. Aus dem Stibmethyliumjodid, welches man durch Abdampfen der wässrigen Lösung gewinnt*), lässt

*) Das Stibmethyl ist inzwischen auch von Buckton (*Chem. Soc. Quart. Journ. XIII, 115*, Jahresber. für 1860. 374) dargestellt worden.

**) Aus einer grösseren Quantität Stibmethyliumjodidlösung, welche auf die obige Weise dargestellt worden war, schieden sich beim Verdunsten prachtvoll ausgebildete sechsseitige Tafeln, sowie Säulen von ungefähr 1½ Zoll Länge ab. Dr. vom Rath hat die Substanz krystallographisch bestimmt und seine Messungen in Pogg. Ann. CX, 115 mitgetheilt.

sich beim Erhitzen mit feingepulvertem Antin reines Stibmethyl gewinnen. Man vermischt das serbade scharf getrocknete Salz mit mindestens chen Gewichtsmenge der oben angegebenen Leg nimmt die Destillation aus kleinen Kölbchen selben werden nach einander mit einer nieder Röhre verbunden, welche in den Tubulus ein als Vorlage dienenden Retorte führt, durch die g ein Strom trockner Kohlensäure geleitet wird. torte hat man vorher etwas feingepulvertes Antir gebracht. Das aufgesammelte Stibmethyl wird lich in passende mit Kohlensäure gefüllte Vor destillirt.

Auf diese Weise dargestelltes Stibtrimethy der Analyse folgende Resultate:

I. 0,562 Grm. Substanz gaben 0,444 Grm. K und 0,2785 Grm. Wässer.

II. 0,8985 Grm. Substanz lieferten 0,714 Grm säure und 0,4716 Grm. Wasser.

		Theorie.	Versuch. I.	Versuch. II.
C_6	36	21,78	21,55	21,67
H_9	9	5,44	5,50	5,83
Sb	120,3	72,78		
	165,3	100,00		

Das reine Stibmethyl bildet eine wasserh bewegliche Flüssigkeit von unangenehmem zwi Geruch. Das spec. Gew. desselben beträgt 1,5 Bei der Destillation einer grösseren Menge Su gab sich ein vollkommen constanter Siedepunkt (corrigirt) bei 760 Mm. Bar. In Wasser ist das sehr wenig löslich, ebenso wird es nur in klei von wässrigem Alkohol aufgenommen, dagege sich leicht mit absolutem Alkohol, Aether und kohlenstoff vermischen. Wie alle metallhaltige ist dasselbe äusserst leicht oxydirbar. Kleine M Luft ausgesetzt entzünden sich nicht, indem Verflüchtigung stattfindet, ebenso findet auch kei statt. Bei grösseren Quantitäten, oder wenn Tropfen auf eine erhitzte Fläche fallen lässt, t

immer Entflammung unter vorheriger Entwickelung von Rauch ein. Wasserstoffgas, in welchem man etwas Stibmethyl verdunsten lässt, erlangt Selbstentzündlichkeit. Mit Chlor und Brom vereinigt sich das Radical ebenfalls unter Feuererscheinung.

Eine alkoholische Lösung von Stibmethyl scheidet aus Goldchlorid, Quecksilberchlorid und salpetersaurem Silber die Metalle ab.

In Bezug auf seine Verbindungsverhältnisse schliesst sich das Stibmethyl vollkommen dem Stibäthyl an. Es stellt wie dieses ein zweiatomiges Radical dar und vereinigt sich direct mit O_2, S_2, Cl_2 etc. Die Verbindungen zeigen im Allgemeinen übereinstimmende Eigenschaften mit den entsprechenden Stibäthylkörpern. Bemerkenswerthe Unterschiede zeigen blos die Chlor- und Bromverbindungen, die bei Stibmethyl feste Substanzen darstellen, während sie bei Stibäthyl flüssig sind.

Die Stibmethylverbindungen zeigen alle einen bitteren Geschmack. Beim Erhitzen im Röhrchen zersetzen sie sich sämmtlich unter Entwickelung weisser antimonhaltiger Dämpfe, die sich an der Luft meist von selbst entzünden.

Oxyd, $Sb(C_2H_3)_3O_2$. Durch langsame Oxydation des Stibmethyls an der Luft lässt sich, wie später näher angegeben, die Verbindung nicht rein erhalten. Zu ihrer Darstellung wird am besten das schwefelsaure Salz angewandt. Man zersetzt eine wässrige Lösung desselben mit Barytwasser, fällt den Ueberschuss von Baryt durch Einleiten von Kohlensäure aus, dampft nach dem Abfiltriren auf dem Wasserbade ab und zieht den Rückstand mit Weingeist aus. Nach dem Verdunsten der alkoholischen Lösung hinterbleibt kohlensäurefreies Oxyd als eine strahlig krystallinische durchscheinende Masse, die sich klebrig anfühlt und einen stark bitteren Geschmack besitzt. In Wasser und Alkohol ist dieselbe leicht löslich, dagegen unlöslich in Aether.

Die kalte wässrige Lösung des Oxyds giebt, auch wenn dieselbe ganz verdünnt ist, mit Chlorwasserstoffsäure sogleich einen voluminösen, weissen, krystallinischen Nie-

derschlag von Stibmethylchlorid, $Sb(C_2H_3)_3Cl_2$. Ebe
wird durch Zusatz von Brom- oder Jodwasserstoffsä
das entsprechende Bromid und Jodid gebildet. Du
Einleiten von Schwefelwasserstoffgas entsteht Stibmet
sulfid, $Sb(C_2H_3)_3S_2$; dabei findet, wenn das Oxyd rein
keine Trübung der Flüssigkeit statt.

Das Stibmethyloxyd giebt in wässriger Lösung
essigsaurem Blei einen weissen, mit schwefelsaurem Ku
einen blaugrünen, mit salpetersaurem Quecksilberoxy
einen gelben, beim Erhitzen grün werdenden Niedersch
Quecksilberchlorid, Platinchlorid und salpetersaures Sil
erzeugen keine Fällungen, mit letzterem findet beim
wärmen Schwärzung statt. Die Lösung des Oxyds
die Eigenschaft frisch gefälltes Silberoxyd in nicht un
deutender Menge aufzunehmen, und damit eine braun
färbte Flüssigkeit zu geben, welche stark alkalisch rea
Wenn man daher Stibmethyloxyd durch Zersetzung ei
der Haloidverbindungen des Radicals mit Silberoxyd d
stellen will, so muss ein Ueberschuss dieses letzteren v
mieden werden.

Bei der langsamen Oxydation des Stibmethyls an
Luft entsteht kein reines Oxyd, es findet zugleich e
Zersetzung statt. Lässt man eine ätherische Lösung
Radicals allmählich verdunsten, so scheiden sich bald di
Flocken von in Aether löslichem Stibmethyloxyd aus,
zwiebelartige Geruch verschwindet, und zugleich nim
die Flüssigkeit eine stark saure Reaction an. Schliessl
bleibt eine durchsichtige klebrige Masse zurück, wel
sich in Wasser leicht löst. Dieselbe ist ein Geme
zweier verschiedener Verbindungen. Der Hauptbesta
theil ist Stibtrimethyloxyd, indem die wässrige Flüssig
mit Salzsäure einen starken Niederschlag des entsprech
den Chlorids giebt; daneben findet sich noch ein ande
Oxyd, welches das bis dahin noch unbekannnte Radi
Stibdimethyl enthält. Leitet man in die wässrige Lös
einen Strom von Schwefelwasserstoffgas, so entsteht
starker gelber Niederschlag von der Farbe des Schwe
cadmiums, welcher die Schwefelverbindung von Stibdi

thyl darstellt*). Die davon abfiltrirte Flüssigkeit hinterlässt beim Verdunsten krystallinische Schuppen von Stibtrimethylsulfid.

Sulfid, $Sb(C_2H_3)_3S_2$, kann direct durch Erwärmen einer ätherischen Lösung des Radicals mit Schwefel, oder durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf eine verdünnte wässrige Lösung des Oxyds erhalten werden. Beim Verdampfen hinterbleiben kleine glänzende Schuppen, die in Alkohol und Aether leicht, in kaltem Wasser schwerer

*) Diese intensiv gelbe Verbindung ist unlöslich in Wasser und Alkohol, schwer löslich in Aether. Von Schwefelammonium wird dieselbe leicht aufgenommen und durch Zusatz von Säuren wieder ausgefällt. Beim Erwärmen im Röhrchen schmilzt die Substanz noch unter 100° zu einer dunkelgelben nachher schwarzen Masse, und giebt bei stärkerem Erhitzen Dämpfe, die sich freiwillig entzünden.

Zur Analyse wurde die Substanz mit Salpetersäure bis zur vollständigen Oxydation des Schwefels erhitzt, das ausgeschiedene Antimonsäurehydrat durch Zusatz von Wasser gelöst und die Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff behandelt. Das gefällte Schwefelantimon verwandelt man in antimonsaures Antimonoxyd. Im Filtrate wurde die Schwefelsäure bestimmt.

I. 0,3065 Grm. Substanz gaben 0,236 Grm. Sb_2O_8 und 0,554 Grm. schwefelsauren Baryt.

II. 0,1417 Grm. Substanz gaben beim Abdampfen mit Salpetersäure und Glühen 0,108 Grm. Sb_2O_8.

III. 0,2760 Grm. Substanz gaben 0,5026 Grm. schwefelsauren Baryt.

Diese Zahlen führen auf folgende Zusammensetzung:

	Theorie.		Versuch.		
			I.	II.	III.
Sb	120,3	60,66	60,81	60,89	
$(C_2H_3)_2$	30	15,13			
S_3	48	24,21	24,80	—	24,98
	198,3	100,00			

Formel: $Sb(C_2H_3)_2S_3$.

Bei der Eiwirkung des Sauerstoffs auf das Stibtrimethyl entsteht muthmaasslich das Oxyd $Sb(C_2H_3)_2O_3$, welches bei der Behandlung mit Schwefelwasserstoff in die obige Schwefelverbindung übergeht. Was für andere Producte bei diesem Uebergang des Stibtrimethyls in Stibdimethyl noch gebildet werden, lässt sich vorläufig nicht angeben. Löwig und Schweizer beobachteten bei der Oxydation des Stibäthyls an der Luft ebenfalls die Bildung eines Körpers, welcher nicht zu den Stibtriäthylverbindungen gehört.

löslich sind und einen mercaptanähnlichen Geruch besitzen. Beim Erhitzen hinterlässt die Verbindung rothes Schwefelantimon. Die wässrige Lösung fällt aus Metallsalzen Schwefelmetalle.

0,4005 Grm. Substanz gaben 0,470 Grm.

schwefelsauren Baryt =	16,15 p.C. Schwefel
Die Formel verlangt	16,22 „ „

Chlorid, $Sb(C_2H_3)_3Cl_2$. Reines Stibmethyl entzündet sich in Chlorgas. Wird dasselbe mit Schwefelkohlenstoff vermischt und Chlor eingeleitet, so scheidet sich die Verbindung als weisser Körper ab, der sich auch bei längerer Einwirkung von Chlorgas nicht weiter verändert*). Man erhält dieselbe ferner als voluminösen krystallinischen Niederschlag, wenn zu der Lösung des Oxyds oder einer anderen löslichen Stibmethylverbindung Salzsäure hinzugefügt wird. Freies Stibmethyl zersetzt wässrige Salzsäure unter gewöhnlichem Drucke nicht, wie diess bei Stibäthyl der Fall ist, wohl aber beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr.

Das Stibmethylchlorid ist geruchlos, schwer löslich in kaltem Wasser, leicht dagegen in kochendem; beim Abkühlen sondert es sich in kleinen säulenförmigen Krystallen ab. Von heissem Alkohol wird die Verbindung ebenfalls gelöst, und durch Verdunsten in sehr feinen Nadeln erhalten. Concentrirte Schwefelsäure entwickelt aus derselben sogleich Chlorwasserstoffgas.

Die aus wässriger Lösung erhaltenen Krystalle gehören nach den gefälligen Bestimmungen des Herrn Dr. vom Rath zum hexagonalen System, sie sind Combinationen eines Dihexaëders mit dem ersten sechsseitigen Prisma

$$\overset{c}{(a : a : \infty a)} + \overset{\infty c}{(a : a : \infty a)}.$$

Es wurde gemessen die Neigung der Dihexaëderfläche zur Prismenfläche = 144° 25′, woraus sich die Seitenkante des Dihexaëders = 108° 50′ und die Endkante = 132° 0′ ergiebt, was mit der Mes-

*) Man kann demnach auf diesem Wege nicht, wie vermuthet werden konnte, Verbindungen des Antimons mit weniger als 3 At. Methyl erhalten. Es entweicht kein Chlormethyl.

sung = 132° 5′ gut stimmt. Es verhält sich die Nebenaxe zur Hauptaxe = 1 : 1,2102.

I. 0,789 Grm. Substanz durch Einwirkung von Chlor auf Stibmethyl erhalten gaben 0,935 Grm. Chlorsilber und 0,0116 Grm. metallisches Silber = 29,77 p.C. Chlor.

II. 0,287 Grm. Substanz aus Stibmethyloxyd und Salzsäure bereitet gaben 0,337 Grm. Chlorsilber und 0,0045 Grm. metallisches Silber = 29,57 „ „

Die Formel $Sb(C_2H_3)_3Cl_2$ verlangt: 29,62 „ „

Bromid, $Sb(C_2H_3)_3Br_2$, scheidet sich beim Zufügen von Brom zu einer alkoholischen Stibmethyllösung als weisser krystallinischer Niederschlag aus. In kaltem Wasser und Alkohol ist die Verbindung schwer löslich, beim Erwärmen dagegen leicht. Die beim Abkühlen der wässrigen Lösung sich ausscheidenden Krystalle gehören zum hexagonalen System, sie stellen Combinationen des ersten sechsseitigen Primas mit dem Dihexaëder (Endkantenwinkel 132°) dar, und sind demnach isomorph mit den Stibmethylchloridkrystallen.

Beim Erwärmen zersetzt sich das Bromid zwischen 170 und 180° unter Bildung einer öligen stark riechenden Flüssigkeit.

0,376 Grm. Substanz gaben 0,430 Grm. Bromsilber und 0,002 Grm. metall. Silber = 49,06 p.C. Brom.

Die Formel erfordert: 49,19 „ „

Jodid, $Sb(C_2H_3)_3J_2$. Tropft man Stibmethyl auf festes Jod, so findet Entzündung statt. Beim Zusammenbringen der beiden Köper in alkoholischer Lösung tritt sogleich Entfärbung ein, und es scheidet sich ein voluminöses Haufwerk von feinen weissen Nadeln ab. Die Verbindung ist in heissem Wasser und Alkohol leicht löslich, von Aether wird sie nur in geringer Menge aufgenommen. Aus der alkoholischen Lösung sondert sich das Jodid beim Erkalten in langen dünnen Nadeln ab, aus der wässrigen wurden Krystalle erhalten, welche sechsseitige Prismen mit Gradendfläche darstellten. Die Krystalle werden nach und nach gelb und undurchsichtig.

I. 0,598 Grm. Substanz gaben 0,665 Grm. Jodsilber = 60,10 p.

II. 0,2215 Grm. Substanz lieferten 0,247 Grm. Jodsilber = 60,27 „

III. 0,435 Grm. Substanz gaben 0,481 Grm. Jodsilber und 0,0025 Grm. metallisches Silber = 60,41 „

Die Formel verlangt: 60,58 „

Wird Stibmethyljodid im Kohlensäurestrom na nach erhitzt, so beginnt dasselbe schon unter 100° si zu färben; bei 107° schmilzt es und verwandelt sicl Aufblähen in eine feste orangerothe Masse, währ gleich gelbe, sehr unangenehm riechende Tropfe verflüchtigen, die an der Luft allmählich fest werde orangerothe Körper ist sehr schwer löslich in Was Alkohol; es entsteht derselbe auch wenn eine alkol oder wässrige Lösung von Stibmethyljodid länge erwärmt wird. Die Analysen dieser Substanzen keine übereinstimmende Zahlen.

Oxyhaloidverbindungen des Stibmethyls können na von Strecker zur Gewinnung der entsprechenden körper angegebenen Verfahren erhalten werden. theilt eine wässrige Lösung des Chlorids, Bromids zwei Hälften, führt die eine durch Behandlung mit Sil in Stibmethyloxyd über, setzt der filtrirten Flüssig andere Hälfte zu, und lässt bei gelinder Wärme sten. Diese Verbindungen sind besonders durch deutendes Krystallisationsvermögen ausgezeichne Krystalle gehören sämmtlich zum regulären Syste

Oxychlorid, $Sb(C_2H_3)_3O_2 + Sb(C_2H_3)_3Cl_2$, wurde glänzenden regulären Oetaëdern erhalten. Die K sind hart, löslich in Wasser und Alkohol.

0,4805 Grm. Substanz gaben 0,307 Grm. Chlorsilber und 0,0144 Grm. metallisches Silber = 16,78 p.C

Die Formel fordert: 17,00 „

Oxybromid, $Sb(C_2H_3)_3O_2 + Sb(C_2H_3)_3Br_2$, bildet e reguläre Oktaëder. Die Krystalle sind farblos und l

stark glänzende Flächen. In Wasser leicht löslich, in kaltem Alkohol schwer.

0,163 Grm. Substanz gaben 0,114 Grm. Bromsilber und 0,003 Grm. metallisches Silber = 31,12 p.C. Brom.

Theoretische Menge = 31,58 „ „

Oxyjodid, $Sb(C_2H_3)_3O_2 + Sb(C_2H_3)_3J_2$. Grosse glasglänzende reguläre Oktaëder von citronengelber Farbe. Die wässrige Lösung zersetzt sich bei längerem Erwärmen und riecht dann stark nach Stibmethyl.

0,359 Grm. Substanz gaben 0,2725 Grm. Jodsilber und 0,002 Grm. metallisches Silber = 41,69 p.C. Jod.

Die Formel giebt: 42,29 „ „

Neutrales salpetersaures Salz = $\left.\begin{matrix} \overset{''}{Sb}(C_2H_3)_3 \\ 2(\overset{'}{N}O_4) \end{matrix}\right\} O_4$. Stibmethyl löst sich in mässig verdünnter Salpetersäure unter Stickoxydentwickelung; zugleich finden partielle Entzündungen statt. Beim Erkalten sondern sich farblose Krystalle ab, die in Wasser leicht löslich sind, und durch Zusatz von Salpetersäure wieder aus der Lösung ausgeschieden werden können. Rein erhält man das Salz durch Zersetzung äquivalenter Mengen von Stibmethyljodid mit salpetersaurem Silber. Die Krystalle zeigen wawellitähnliche Formen. Beim Erhitzen auf Platinblech verpuffen dieselben lebhaft unter Zurücklassung von Antimonoxyd.

Zur Analyse wurden 0,923 Grm. Substanz durch Abdampfen mit überschüssigem Barytwasser zersetzt, das ausgeschiedene Stibmethyloxyd durch Alkohol ausgezogen, und die Menge des gebildeten salpetersauren Baryts durch Fällen mit Schwefelsäure bestimmt. Es resultirten 0,7503 Grm. schwefelsaurer Baryt entsprechend 9,75 p.C. Stickstoff.

Die Formel verlangt 9,68 p.C. Stickstoff.

Neutrales schwefelsaures Salz, $\left.\begin{matrix} \overset{''}{Sb}(C_2H_3)_3 \\ \overset{''}{S_2O_4} \end{matrix}\right\} O_4$, wurde durch Zersetzung äquivalenter Mengen des Jodids und schwefelsauren Silbers dargestellt. Nach dem Verdunsten blieb

eine weisse harte, undeutlich krystallisirte Salzkrı
Wasser ist die Verbindung leicht löslich, schwere
kohol. Beim Erhitzen zersetzt sich das Salz un
wickelung sauer reagirender Dämpfe.

I. 0,2029 Grm. Substanz gaben 0,181
Grm. schwefelsauren Baryt = 12,24 p.C. S
II. 0,288 Grm. Substanz gaben
0,2585 Grm. schwefelsauren Baryt = 12,31 „
Die Formel $SbC_6H_9S_2O_8$ fordert: 12,25 „

Schliesslich führe ich noch einige Versuche an,
bezwecken sollten, Haloidverbindungen einatomig
radicale an Stibtrimethyl zu binden, und zu d
Leichtigkeit, mit welcher dieser letztere Körper
methyl, Jodäthyl etc. sich vereinigt und damit Jo
moniumhaltiger Radicale erzeugt, Veranlassung
hatte. Die Bemühungen, Verbindungen des Stil
mit Acetylchlorid und Benzoylchlorid darzusteller
indess zu keinem Resultate geführt. Ein Geme
Stibmethyl und Acetylchlorid wurde in ein vor
Kohlensäure gefülltes Rohr gebracht und nach
schmelzen 2 Tage lang im Wasserbade erhi
bräunlich gefärbte Flüssigkeit schied nach dem
eine verhältnissmässig geringe Menge säulen
Krystalle ab; beim Oeffnen des Rohres zeigte sic
Die Krystalle erwiesen sich bei der Analyse als
thylchlorid (Chlorgehalt gefunden 29,5 p.C., nach
mel $Sb(C_2H_3)_3Cl_2$ 29,6 p.C.) und zu ihrer Bildun
offenbar ein Gehalt des Acetylchlorids an Chlorwa
Veranlassung gegeben. Die von den Krystallen
sene Flüssigkeit wurde in ein zweites Rohr üb
und aufs Neue einige Tage im Dampfkessel erh
hatte sich eine braun gefärbte krystallinische Mas
sondert, deren Menge jedoch zu einer nähere
suchung nicht hinreichte. In kochendem Alkohol
selbe leicht löslich, beim Verdunsten der Flüssig
jedoch schnell Zersetzung ein, wobei ein weisse
sich abschied. Essigsäure liess sich in der zerset

sung nicht nachweisen. Die im Rohr zurückgebliebene Flüssigkeit erwies sich als ein Gemenge von unverändertem Acetylchlorid und Stibmethyl. Ein zweiter Versuch gab die nämlichen Resultate, und bei einem dritten, bei welchem die Röhre auf 160° erhitzt wurde, trat Platzen derselben ein.

Als ein Gemenge von Stibmethyl und Benzoylchlorid im zugeschmolzenen Rohr einige Tage auf 100° erwärmt worden war, hatten sich farblose säulenförmige Krystalle abgeschieden. Dieselben waren in Wasser und Alkohol löslich; eine Chlorbestimmung gab 16,6 p.C. Chlor, und sie scheinen demnach Stibmethyloxychlorid (Chlorgehalt 17,0 p.C.) gewesen zu sein. Die neben den Krystallen übrig gebliebene Flüssigkeit enthielt unverändertes Stibmethyl und Benzoylchlorid.

---

2) Ueber die Titrirung des Eisens mittelst unterschwefligsaurem Natron.

Von

Demselben.

Unter den verschiedenen Methoden die zur volumetrischen Bestimmung des Eisens vorgeschlagen worden sind, befindet sich eine, welche auf die Reduction des Eisenchlorids durch unterschwefligsaures Natron gegründet ist. Dieselbe wurde von Scherer sowie von Mohr (Ann. der Chem. u. Pharm. CXIII, 257) in der Art ausgeführt, dass man zu dem Chlorid so lange eine titrirte Lösung des Natronsalzes hinzufügte, bis die beim Vermischen der beiden Flüssigkeiten entstehende, aber bald wieder verschwindende dunkelviolette Färbung nicht mehr von Neuem auftrat und die Eisenlösung vollkommen farblos geworden war. Mohr erhielt bei der Prüfung dieses Verfahrens sehr ungünstige Resultate, indem es sich zeigte, dass eine wesentliche Menge von unterschwefligsaurem Natron mehr verbraucht wird als zur Reduction des Eisenchlorids zu

Chlorür erforderlich ist, und es wurde aus diesem Gr die Methode gänzlich verworfen.

Schon vor längerer Zeit wurden im hiesigen Lal torium von Dr. F. Kremer eine Reihe von Versu über den nämlichen Gegenstand ausgeführt, welche gaben, dass bei Anwendung geeigneter Vorsichtsm regeln sehr befriedigende Resultate erhalten werden nen. H. Kremer hat dieselben als Gegenstand s Inauguraldissertation*) benutzt, aus welcher mehrere nachstehend angegebenen Versuchsreihen entnommen

Eine Hauptschwierigkeit, welche bei der Begrün dieser Methode zu überwinden war. bestand in der l ten Zersetzbarkeit des unterschwefligsauren Natrons d die freie Salzsäure, die jede Eisenchloridlösung unvern lich enthält. Wird einer Lösung des genannten S Chlorwasserstoffsäure zugefügt, so tritt bekanntlich s bei gewöhnlicher Temperatur auch in stark verdün Flüssigkeiten bald Zersetzung unter Ausscheidung Schwefel ein. Prüft man dagegen die Einwirkung Essigsäure auf das Natronsalz, so findet man, dass di weit langsamer zerstört wird, dass bei stärkerer Ver nung die Flüssigkeit sogar stundenlang vollkommen bleibt, und ganz das Nämliche zeigt sich, wenn man verdünnte Salzsäure mit essigsaurem Natron im Ue schuss versetzt, also an die Stelle der freien Salzs freie Essigsäure substituirt.

Es wurde eine verdünnte Salzsäure und Essigs von äquivalenter Stärke hergestellt, und zwar enthielt erstere in 100 C.C. 0,153 Grm. HCl, die zweite in d selben Volum 0,252 Grm. $C_4H_4O_4$. Von jeder wu 150 C.C. in 5 Gläser vertheilt, mit 5 C.C. einer Lös von unterschwefligsaurem Natron versetzt, und nach fluss nachstehend angegebener Zeiten mit Jodlösung bekannte Weise titrirt. Bei einer dritten Versuchsr fügte man zu 150 C.C. Salzsäure zuerst einen Ueberscl

*) *De duabus novis rationibus, quibus titrando inveniatur, qua ferri in qualibet mixtura insit. Bonnae 1860.*

von essigsaurem Natron hinzu. Die Temperatur der Flüssigkeiten betrug 15° C. Die erhaltenen Resultate waren folgende:

5 C.C. unterschwefligsaures Natron erforderten ohne Zusatz von Säure 16,8 C.C. Jodlösung.

	Verbrauchte C.C. Jodlösung nach				
	¼	½	1	2	5 Stunden.
Salzsäure	17,4	17,5	18,2	18,6	18,2
Essigsäure	16,8	16,8	16,8	16,8	17,2
Salzsäure mit essigsaurem Natron	16,8	16,8	16,8	16,8	16,8

Man sieht aus der ersten Zahlenreihe, dass Chlorwasserstoffsäure auch bei starker Verdünnung bald zersetzend auf das Natronsalz einwirkt, und es war auch schon nach Verfluss von 10 Minuten eine schwache Trübung durch ausgeschiedenen Schwefel zu bemerken. Die Menge Jod, welche von der Flüssigkeit aufgenommen wird, ist schon nach ¼ Stunde grösser als der angewandten Quantität unterschwefligsauren Natrons entspricht, und nimmt allmählich noch mehr zu. Es erklärt sich diess einfach daraus, dass 1 Aeq. unterschweflige Säure, die als Natronsalz ½ Aeq. Jod erfordert ($2NaO.S_2O_2 + J = NaJ + NaO.S_4O_5$) bei der Ausscheidung durch Salzsäure in 1 Aeq. S und 1 Aeq. SO_2 zerfällt, welch letztere 1 Aeq. Jod zur Oxydation bedarf. ($SO_2 + J + HO = SO_3 + HJ$). Nach Verfluss von 5 Stunden wurde die Menge der verbrauchten Jodlösung in Folge von Oxydation oder Verflüchtigung der schwefligen Säure wieder kleiner.

Bei den Proben mit Essigsäure zeigte die Flüssigkeit erst nach Verfluss von 3 Stunden eine leichte Trübung.

Aus den Zahlen der 3. Reihe geht endlich hervor, dass Salzsäure und essigsaures Natron auch in verdünnten Lösungen sich vollständig in Chlornatrium und freie Essigsäure umsetzen, und dem entsprechend auch keine Veränderung des unterschwefligsauren Natrons eintritt. Nach Ablauf von 5 Stunden war die Flüssigkeit noch vollkommen klar.

Gestützt auf diese Ergebnisse wurde nun folgende Reihe von Versuchen ausgeführt. Zu einem gemessenen

Volum einer Eisenchloridlösung, welche in 1 C.C. (Grm.. metallisches Eisen = 0,01828 Grm. Eisenchlo hielt, wurde so lange essigsaures Natron zugese die rothe Farbe des essigsauren Eisenoxyds erschi hierauf diese letztere durch tropfenweises Zufüge sehr verdünnten Salzsäure wieder zum Verschwin bracht. Nachdem die Flüssigkeit mit Wasser auf lum von 150 bis 200 C.C. verdünnt worden war man mittelst einer Pipette eine überschüssige unterschwefligsaurer Natronlösung (im Liter 20,9 Salz enthaltend) hinzu, worauf sofort die dunke Färbung eintrat. Nach Verfluss von 3 bis 8 l während dem die Flüssigkeit bei gewöhnlicher T tur stehen blieb, war diese vollkommen klar ge Schwefelcyankalium zeigte kein Eisenchlorid mehı wurde nun Stärke zugesetzt und die Menge de schüssig gebliebenen unterschwefligsauren Natroı Titrirung mit Jodlösung bestimmt. 10,6 C.C. der l entsprachen 5 C.C. unterschwefligsaurem Natron *)

Diese Versuche ergaben, dass unter den ang Verhältnissen auf 1 Aeq. Eisenchlorid = 162,5 2 Aeq. unterschwefligsaures Natron, $2(NaO.S_2O_2$ = 248 zerstört werden, und dass ein Uebersc letzterem Salz während der Dauer des Versuchs men unverändert bleibt. Der Zersetzungsvorgang kanntlich durch das Schema

$$\left.\begin{array}{r} Fe_2Cl_3 \\ 2(NaO.S_2O_2) \end{array}\right\} \begin{array}{l} 2FeCl \\ NaO.S_4O_5 \\ NaCl \end{array}$$

ausgedrückt.

	Eisenchlorid-lösung.	Unterschweflig-saure Natron-lösung.	Jodlösung.	Zer[...] NaO.S[...] auf 1 Ae[...]
I.	10 C.C.	15 C.C.	3,5 C.C.	24
II.	10 „	20 „	14,1 „	24
III.	10 „	15 „	3,6 „	24
IV.	15 „	25 „	10,6 „	24
V.	5 „	10 „	7,1 „	24

*) Das in der Flüssigkeit enthaltene Eisenchlorür hat letztere Titrirung keinen Einfluss, da Jod auf dasselbe bei nicht im Geringsten oxydirend einwirkt.

Berechnet man umgekehrt aus der zersetzten Menge unterschwefligsauren Natrons die entsprechende Quantität Eisen, so ergeben sich folgende Zahlen:

	Eisen angewandt.	Eisen gefunden.	
I.	0,06301 Grm.	0,06317 Grm.	= 100,3 p.C.
II.	0,06301 „	0,06317 „	= 100,3 „
III.	0,06301 „	0,06294 „	= 99,9 „
IV.	0,09452 „	0,09464 „	= 100,1 „
V.	0,03151 „	0,03147 „	= 99,9 „

Die Zersetzung zwischen Eisenchlorid und unterschwefligsaurem Natron geht, wie bemerkt, schon bei gewöhnlicher Temperatur vollkommen vor sich. Die Dauer der bräunlich-violetten Färbung richtet sich nach der Concentration der Flüssigkeiten, hauptsächlich aber nach dem Wärmegrade derselben, sie wird durch Erhöhung der Temperatur rasch verkürzt. So waren Eisenchloridlösungen, welche in 100 C.C. 0,025 Grm. Eisen enthielten, bei 15° C. nach Verfluss von 8 Minuten, bei 20° schon nach 2 Minuten farblos geworden. Es ist rathsam, eine Erwärmung über 25° zu vermeiden, da hierdurch die Zersetzung des unterschwefligsauren Natrons durch die freie Salzsäure sehr begünstigt wird. Beträgt aber die Temperatur der Flüssigkeiten weniger als 15°, so tritt die Entfärbung sehr langsam ein, und man erwärmt in diesem Falle zweckmässig die Eisenchloridlösung vor dem Zufügen des unterschwefligsauren Natrons auf ungefähr 20°.

Es war zu untersuchen, ob, wenn man die Zersetzung bei gewöhnlicher Temperatur vor sich gehen lässt, dieselbe bei jeder Verdünnung der Eisenchloridlösung vollständig sich vollendet. Je 10 C.C. einer Eisenlösung, in welcher 0,05 Grm. metallisches Eisen enthalten waren, wurden mit Wasser auf bestimmte Volumina verdünnt und nach Zusatz von essigsaurem Natron in der vorhin angegebenen Weise titrirt. 31,2 C.C. Jodlösung entsprachen 15 C.C. unterschwefligsaurer Natronlösung von 20,0 Grm. Salz im Liter.

10 C.C. Eisenchlorid mit 15 C.C. unterschwefligsaures Natron	erforderten Jodlösung zum Zurücktitriren.	Eisen gefunden.	in Proc.
I. und 50 C.C. Wasser	8,1 C.C.	0,05012 Grm.	100,2
II. „ 50 „ „	8,1 „	0,05012 „	100,2
III. „ 100 „ „	8,1 „	0,05012 „	100,2
IV. „ 100 „ „	8,2 „	0,04995 „	99,9
V. „ 100 „ „	8,1 „	0,05012 „	100,2
VI. „ 200 „ „	8,2 „	0,04995 „	99,9
VII. „ 300 „ „	8,4 „	0,04954 „	99,1
VIII. „ 500 „ „	8,8 „	0,04864 „	97,3
IX. „ 700 „ „	8,8 „	0,04864 „	97,3

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass bei starken Verdünnungen der Zersetzungsprocess zwischen Eisenchlorid und unterschwefligsauren Natron nicht mehr vollständig von statten geht, und legt man den Versuch VII als den ersten ungünstigsten zu Grunde, so ergiebt sich, dass die Titrirung einen zu niedrigen Eisengehalt anzeigt, wenn in 1 C.C. der Chloridlösung weniger als 0,00016 Grm. metallisches Eisen enthalten sind.

Eine zweite von Herrn Sell angestellte Versuchsreihe führte zu dem nämlichen Resultate. Es wurde eine Eisenchloridlösung angewandt, welche in 10 C.C, 0,09664 Grm. Metall enthielt: Die Lösungen von Jod und Natronsalz waren dieselben wie bei den vorhergehenden Versuchen.

5 C.C. Eisenchlorid mit 15 C.C. unterschwefligsaurem Natron	erforderten Jodlösung zum Zurücktitriren.	Gefunden. Eisengeh. in Proc.
I. und 25 C.C. Wasser	9,0 C.C.	99,8
II. „ 50 „ „	9,0 „	99,8
III. „ 100 „ „	9,0 „	99,8
IV. „ 200 „ „	9,0 „	99,8
V. „ 400 „ „	9,2 „	98,8
VI. „ 450 „ „	9,5 „	97,5
VII. „ 500 „ „	10,0 „	95,2
VIII. „ 800 „ „	10,1 „	94,8

Das Minimum metallischen Eisens, welches hiernach in der zu titrirenden Eisenchloridlösung vorkommen darf, ergiebt sich aus dem Versuch V zu 0,00012 Grm. in 1 C.C.

Dieser Fehler, welcher bei zu grosser Verdünnung der Eisenchloridlösung eintritt, thut indess der Methode

durchaus keinen Eintrag, denn es lässt sich derselbe ohne Schwierigkeit vermeiden. Der Eisengehalt der zu analysirenden Substanzen ist ja meist annähernd bekannt, man kann demnach leicht der Lösung die erforderliche Concentration geben, und sollte man Flüssigkeiten von ganz unbekanntem Gehalt haben, so genügt eine vorläufige Titrirung, um zu wissen, ob es nöthig ist, dieselben zu den genaueren Versuchen einzudampfen oder nicht. Lösungen von dem angegebenen Minimalgehalt sind auch durch ihre beinahe gänzliche Farblosigkeit leicht zu erkennen. Das Eisenchlorid zu concentrirt, d. h. von mehr als 0,01 Grm. Eisengehalt in 1 C.C. anzuwenden, ist auch nicht rathsam, weil sonst die nach dem Zusatz des essigsauren Natrons frei gewordene Essigsäure nicht die nöthige Verdünnung erhält, bei der sie auf das unterschwefligsaure Natron keine Einwirkung mehr ausübt. Flüssigkeiten von 0,005 bis 0,00025 Grm. Eisengehalt in 1 C.C. gaben immer befriedigende Resultate.

Die Methode der Eisenbestimmung, welche sich aus den vorhergehenden Versuchen ergiebt, ist kurz recapitulirt folgende: Die zu prüfende Eisenverbindung wird in Salzsäure unter Zusatz von etwas chlorsaurem Kali oder Salpetersäure gelöst, wobei man durch längeres Erwärmen jede Spur von Chlor austreibt und zugleich die freie Säure möglichst entfernt. Nachdem man mit Wasser auf ein bestimmtes Volum (100 C.C.) verdünnt hat, wird von der Flüssigkeit eine Anzahl C.C. (10) mittelst einer Pipette abgemessen und in einem Becherglase so lange mit einer Lösung von essigsaurem Natron versetzt, bis die rothe Farbe des essigsauren Eisenoxyds anfängt zu erscheinen. Sollte die Eisenlösung sehr viel freie Säure enthalten, so wird dieselbe vorher mit etwas Ammoniak zum grössten Theil abgestumpft. Man fügt hierauf zu der Flüssigkeit so viel von einer sehr verdünnten Salzsäure tropfenweis hinzu, dass die rothe Farbe wieder verschwindet und die hellgelbe des Eisenchlorids hervortritt. Nun wird zweckmässig noch mit Wasser verdünnt, wobei man sich indess zu hüten hat, dass der Eisengehalt unter 0,016 in 100 C.C. sinkt, und nachher eine gemessene Menge einer unter-

schwefligsauren Natronlösung von genau bekannter
zugesetzt. Sobald die eingetretene dunkle Färbun
verschwunden ist, prüft man durch Einwerfen ein
chens Schwefelcyankalium, ob sämmtliches Eis
sich reducirt hat, und fügt im Falle rothe Streife
Flüssigkeit entstehen, eine weitere Anzahl C.C
schwefligsaures Natron hinzu. Der Ueberschuss d
wird schliesslich nach Zusatz von Stärkekleist
Titriren mit Jodlösung bestimmt. Durch einen be
Versuch hat man sodann noch zu ermitteln, wie
Jodlösung eine bestimmte Menge der unterschwef
Natronflüssigkeit bis zur Blaufärbung erfordert.

Bezeichnet man mit

A das Gewicht der in der angewandten Anzahl C.
chloridlösung enthaltene Menge Substanz,

a den Gehalt der unterschwefligsauren Natronl
1 C.C.,

n die beim Versuch hinzugesetzte Anzahl C.
schwefligsaures Natron,

t die zum Zurücktitriren verbrauchten C.C. Jodlö
und sind

p C.C. unterschwefligsaure Natronlösung = q
lösung,

so ergiebt sich der Gehalt an metallischem Eise
centen aus der Formel:

$$x = \frac{28.\ a\left(n - \frac{pt}{q}\right)}{1{,}24\ A}$$

Was die Concentration der unterschwefligsa
tronlösung betrifft, so ist eine solche von ungefähr
Salz*) im Liter am geeignetsten. Wiegt man sic
$\frac{1}{10}$ At. $NaO.S_2O_2 + 5HO$ = 24,8 Grm. aufs Liter
wird die Berechnung der Resultate etwas einfach
es ist alsdann der Procentgehalt an metallischem

*) Die Krystalle des unterschwefligsauren Natron ent
wöhnlich Mutterlauge eingeschlossen. man muss dieselben
dem Abwiegen pulvern und an der Luft trocknen lassen
Wärme oder unter dem Exsiccator kann das Salz nicht
werden, da hierbei Verwitterung eintritt.

$$x = \frac{0{,}56\left(n - \frac{pt}{q}\right)}{A}$$

Zur Bereitung der Jodlösung werden am besten ungefähr 5 Grm. Jod aufs Liter mit Hülfe von Jodkalium gelöst. Der Titer der Flüssigkeit braucht nicht genau bekannt zu sein.

Zur Beurtheilung der Genauigkeit dieser Methode führe ich noch einige von Dr. Kremer ausgeführte Versuchsreihen*) an.

Von einem Rotheisenstein, welcher bei der Gewichtsanalyse die Zusammensetzung

Eisenoxyd	96,77	= 67,74 p.C. Eisen
Unlösl. Bestandth.	3,14	
	99,91	

ergeben hatte, wurden 3,9225 Grm. in Chlorwasserstoffsäure gelöst, und mit der auf 500 C.C. verdünnten Flüssigkeit folgende Titrirungen vorgenommen.

a = 0,016915 Grm.; p = 5 C.C.; q = 8,6 C.C.

	Eisenlösung.	n	t	Eisengehalt.
I.	15 C.C.	30 C.C.	15,7 C.C.	67,7 p.C.
II.	15 „	25 „	7,0 „	67,9 „
III.	15 „	25 „	7,1 „	67,7 „
IV.	20 „	30 „	3,7 „	67,8 „

*) Dr. Kremer führt in seiner Dissertation auch eine Reihe Titrirungen des schwefelsauren Eisenoxydul-Ammoniaks an, welche sämmtlich blos 13,1 p.C. Eisen, statt der theoretischen Menge 14,3 p.C. gaben, und er schloss daraus, dass bei Gegenwart von Schwefelsäure die Titrirmethode keine richtigen Resultate mehr liefere, indem die Flüssigkeit dann schwefelsaures Eisenoxyd enthalte, welches durch unterschwefligsaures Natron nicht mehr vollständig reducirt werde. Eine später angestellte Gewichtsanalyse des zu diesen Versuchen benutzten Salzes gab jedoch ebenfalls den Eisengehalt zu 13,2 p.C., es war dasselbe nicht rein gewesen Man kann sich auch leicht überzeugen, dass mit Schwefelsäure versetztes Eisenchlorid dennoch durch unterschwefligsaures Natron vollständig reducirt wird, denn die Flüssigkeit giebt nach der Entfärbung mit Schwefelcyankalium keine Reaction, und man erhält, wie mehrere von Hrn. Beitendorff ausgeführte Versuche ergaben bei der Titrirung ganz richtige Resultate. Nur wenn die Menge der Schwefelsäure bedeutend ist, werden allerdings die Resultate schwankend. Man kommt überdiess wohl selten in den Fall, stark schwefelsäurehaltige Eisenlösungen titriren zu müssen.

Bei einer anderen Versuchs
desselben Rotheisensteins nach
zu 200 C.C. verdünnt.

a = 0,020956; p =

Eisenlösung.		n	
I.	10 C.C.	15 C.C.	1
II.	10 „	15 „	1
III.	15 „	15 „	
IV.	15 „	15 „	
V.	20 „	20 „	

Es wurden ferner 5,339 Gr
Königswasser gelöst und bis zu
a = 0,020956; p =

Eisenlösung.		n	t	a
I.	5 C.C.	15 C.C.	9,2 C.C.	(
II.	10 „	15 „	7,9 „	(
III.	15 „	25 „	17,1 „	(

Ich übergehe weitere Analys
Zahl mitgetheilt werden könnten
thode liegen in der Schnelligkei
hauptsächlich darin, dass sie nur
sigkeit erfordert, die untersch
deren Titer durch eine einfach
und der sich wie diess schon v
hervorgehoben wurde, lange Zei
dem gewöhnlich angewandten Ve
saurem Kali ist ausser der zeit
Eisenchlorids zu Chlorür noch
Titer der Normalflüssigkeit erst
bestimmt, sowie öfters revidirt we
ist von der Genauigkeit der Au
nen. Da endlich in Betreff der
tate obige Methode derjenigen
nicht nachsteht, so dürfte diese
Vorzug verdienen.

3) Notiz über Jodschwefel.

Von

Dr. L. Lamers.

In den Lehrbüchern ist über Jodschwefel nur die kurze Angabe zu finden, dass man durch Zusammenschmelzen der beiden Elemente Verbindungen derselben erhalten könne, und zwar wurden auf diesem Wege die Körper S_2J und SJ dargestellt, indem man voraussetzte, dass sich Jod in denselben Verhältnissen mit Schwefel vereinige wie Chlor. Ein hinreichender Grund, jene beiden Körper als wirkliche chemische Verbindungen zu betrachten, lag jedoch nicht vor, da man Jod und Schwefel in allen möglichen Verhältnissen zusammenschmelzen kann, und so schien es von Interesse zu untersuchen, ob dieselben auch auf anderem Wege erhalten werden können. Durch Sublimation eines Gemenges von Schwefel und Jod lässt sich, wie schon H. Rose*) nachgewiesen hat, keine bestimmte Verbindung der beiden Elemente darstellen, dagegen hat Guthrie**) die Bildung von Jodbisulfid beobachtet, als er Jodäthyl auf Halb-Chlorschwefel einwirken liess ($C_4H_5J + S_2Cl = C_4H_5Cl + S_2J$). Weitere Versuche über diesen Gegenstand sind nicht bekannt.

Es lag am nächsten zu prüfen, ob aus einer gemeinschaftlichen Lösung von Jod und Schwefel in Schwefelkohlenstoff beim Verdunsten sich bestimmte Jodschwefelverbindungen ausscheiden. Zu diesem Zwecke wurden Lösungen dargestellt, welche die beiden Elemente in folgenden Verhältnissen enthielten:

I.	4	Aeq.	Schwefel	auf	1	Aeq.	Jod.
II.	2	„	„	„	1	„	„
III.	1	„	„	„	1	„	„
IV.	1	„	„	„	3	„	„
V.	1	„	„	„	5	„	„

*) Pogg. Ann. XXVII, 115.
**) *Chem. News. 1861. 156.*

Diese Flüssigkeiten liess man bei niedriger T
tur sehr langsam verdunsten. Nach Verfluss von
war der grösste Theil des Schwefelkohlenstoffs
tigt, und es hatten sich in allen Gläsern sehr vol
ausgebildete tafelförmige Krystalle abgeschieden,
im äussern Ansehen ganz mit Jodkrystallen übere
ten. Dieselben waren jedoch schwefelhaltig. Wu
längere Zeit der Luft ausgesetzt, so verflüchtigte
nach und nach, und es blieb zuletzt reiner Sch
äusserst feines Skelett zurück, welches noch voll
die Kanten und Ecken der Jodschwefelkrystalle i
ten hatte, während dagegen die Flächen mehr auf
waren. Es entstanden somit Pseudomorphosen vo
fel nach Jodschwefel. Bei raschem Erhitzen der
auf einer Glasplatte trat vollständige Verflüchtig
selben ein, bei langsamem blieb ein Schwefeltr
rück. Alkohol zog allmählich alles Jod aus, unte
lassung von Schwefel, und das Nämliche gesch
rascher durch eine concentrirte Lösung von J
Durch Kalilauge wurden die Krystalle schon in
entfärbt.

Aus der Lösung V wurden zuerst Krystalle
welche sich als reines Jod erwiesen, erst später
sirte Jodschwefel von den angegebenen Eige
heraus. Die Mutterlauge der übrigen Flüssigkeit
liess beim weiteren Verdunsten eine braune M
jodhaltigem Schwefel. Aus der Lösung I hatten
letzt reine klare Schwefelkrystalle und schwa
schwefelkrystalle getrennt neben einander abgesc

Herr Dr. vom Rath hat die Form dieser J
felkrystalle bestimmt, und es finden sich seine M
in Pogg. Ann. CX, 116 angegeben. Die Krystall
aus obigen Lösungen erhalten wurden, sind in de
fenden Abhandlung mit I bezeichnet. Sie stellte
nationen eines rhombischen Oktaëders mit de
fläche dar, welch letztere stets als Tafelfläche au
war; es besassen dieselben vollkommen die F
reinen Jods und zwar dessen einfachste Combina

Die leichte Zersetzbarkeit der Krystalle du

kaliumlösung, bei welcher der Schwefel vollkommen rein ausgeschieden wird und alles Jod in die Flüssigkeit übergeht, bot ein bequemes Mittel dar, den letzteren Bestandtheil durch Titrirung zu bestimmen. Die Flüssigkeit wurde mit einer Lösung von unterschwefligsaurem Natron von bekanntem Gehalt bis zur vollständigen Entfärbung versetzt, und der Ueberschuss des Salzes durch Titriren mit Jodlösung ermittelt. Die Krystalle hatten hiernach folgende Zusammensetzung:

Krystalle aus Lösung:	I.	II.	III.	IV.	V.
Jod	96,2	95,6	95,8	95,9	96,3
Schwefel	3,8	4,4	4,2	4,1	0,7
	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

Wie man sieht, war die Zusammensetzung aller dieser Krystalle trotz des sehr abweichenden Jod- und Schwefelgehalts der Lösungen, aus welchen sie sich absonderten doch wenig von einander verschieden, und zwar stimmt dieselbe überein mit derjenigen einer Verbindung von 1 Aeq. S mit 3 Aeq. J, welche verlangt:

Jod	96,0
Schwefel	4,0
	100,0

Dieses Ergebniss spricht dafür, die Krystalle als eine wirkliche chemische Verbindung, als Dreifach-Jodschwefel zu betrachten. Dem entgegen steht jedoch die Thatsache, dass, wie oben erwähnt, der Körper in der Form des Jods krystallisirt. Vom Rath hat in seiner Abhandlung schon auf die Folgerungen aufmerksam gemacht, welche sich aus diesem Umstande ergeben, indem hiernach auf eine Isomorphie zwischen Schwefel und Jod geschlossen werden muss, eine Annahme, die bis jetzt durch keine andere Thatsache unterstützt ist. Ich lasse es daher unentschieden, ob die Krystalle blos als mit Schwefel äusserst fein durchsetztes Jod oder als eine bestimmte chemische Verbindung, wenn auch nur als eine sehr lose, anzusehen sind. Einige weitere Erörterungen über diesen Punkt finden sich in vom Rath's Abhandlung.

Damit die Bildung von Krystallen mit 4 p.C. Schwefelgehalt vor sich gehe, ist eine sehr langsame Verdunstung der Flüssigkeit bei niedriger Temperatur durchaus

nothwendig. Als eine Lösung von 4 Aeq. Schv 1 Aeq. Jod in Schwefelkohlenstoff bei Sommerwi dunsten gelassen wurde, hatten sich schon nach Krystalle abgeschieden, welche einen Schwefelg nur 1,55 p.C. zeigten. Ebenso gab eine Flüssigke auf 1 Aeq. Schwefel 4 Aeq. Jod enthielt, bei ras dunstung zuerst Krystalle mit 0,35 p.C. Schwefel schön ausgebildete Rhombenoktaëder, deren Schw 1,19 p.C. betrug. Diese letzteren finden sich in handlung vom Rath's mit II bezeichnet. Sie ein von den früheren Krystallen mit 4 p.C. Schv abweichendes Ansehen. Beim Aussetzen an die l der Schwefel nicht in Form der ursprünglichen sondern nur als einige kleine Körner zurück.

Wie schon H. Rose (a. a. O.) vor längerer Z gewiesen hat, lässt sich durch Sublimation schmolzenen Gemisches von Jod und Schwefel k stante Verbindung der beiden Elemente erhal schwarze krystallinische Sublimat ist kein reines dern es zeigt dasselbe einen beträchtlichen (Schwefel, jedoch in wechselnder Menge. So erh bei zwei Versuchen Krystalle, von welchen die ei die anderen 7,44 p.C. Schwefel enthielten.

Bei Wiederholung solcher Sublimationsver langte ich zu ähnlichen Resultaten, und zwar e dass die Menge des Schwefels in dem erhaltene mit steigender Temperatur immer mehr zuni wurde eine grössere Quantität Jodschwefel, welc Zusammenschmelzen von 1 Aeq. S und 3 Aeq. J tet worden war, in einer Retorte erhitzt und di violetten später dunkelbraun werdenden Dämpf schiedenen Vorlagen verdichtet. So wurden 4 erhalten, von welchen das erste ein krystallinisc mat, das zweite und dritte schwarze geschmolz sen, und das vierte, welches schon im Halse de erstarrte, eine dunkelrothgelbe Substanz darstell Masse von ähnlicher Farbe blieb in der Retorte

Die 3 ersten Producte waren durch Jodkali vollständig unter Zurücklassung von reinem Schv

setzbar, es konnte daher der Jodgehalt durch Titrirung ermittelt werden. In der Substanz IV wurde die Schwefelmenge nach der Oxydation mit Königswasser als schwefelsaurer Baryt bestimmt.

	I.	II.	III.	IV.
Jod	98,9	94,2	94,6	86,8
Schwefel	1,0	5,8	5,4	13,2
	100,0	100,0	100,0	100,0

Endlich habe ich noch versucht, auf nassem Wege Jodschwefel darzustellen. Wie schon Grosourdi*) fand, giebt Schwefelwasserstoff mit wässrigem Dreifach-Chlorjod einen zinnoberrothen, Jod und Schwefel enthaltenden Niederschlag. Da die Zusammensetzung desselben unbekannt war, so habe ich diesen Versuch wiederholt und dazu die schön krystallisirbare Verbindung von Dreifach-Chlorjod mit Chlorkalium benutzt, welche man durch Einwirkung von Chlorgas auf eine concentrirte Lösung von Jodkalium erhält. Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine verdünnte wässrige Lösung dieses Körpers entstand ein intensiv orangerother Niederschlag, der sich schnell zu einer schwarzen knetbaren zähen Masse zusammenballte. Dieselbe wurde unter dem Exsiccator getrocknet, wobei jedoch die Verflüchtigung einer kleinen Menge von Jod nicht zu vermeiden war. 0,4275 Grm. gaben sodann nach der vollständigen Lösung in Königswasser und Fällen mit Chlorbaryum 0,869 Grm. schwefelsauren Baryt. Die Zusammensetzung dieser Substanz stimmt hiernach mit derjenigen eines Jodschwefels von der Formel S_3J.

	Berechnet.	Gefunden.
Schwefel	27,4	27,9
Jod	72,6	72,1
	100,0	100,0

Die Bildung erfolgte nach dem Schema:

$$(KCl + JCl_3) + 3HS = S_3J + 3HCl + KCl.$$

Frisch dargestellt ist der Drittel-Jodschwefel weich, nach dem Trocknen bildet er aber eine feste amorphe Masse von schwarzbrauner Farbe. Sein Schmelzpunkt liegt etwas über 60°. Durch Jodkaliumlösung kann demselben das Jod nur theilweise entzogen werden. An der

*) Gmelin's Handb. I, 707.

Luft wird er nach und nach heller, indem Jod (
die letzten Mengen dieses Elementes lassen si
nur durch längeres Erwärmen austreiben.

Aus Fünffach-Chlorjod erhält man durch F
Schwefelwasserstoff einen röthlichen Jodschwefel,
nur geringe Spuren von Jod enthält. Ein ähnl
derschlag entsteht auch, wenn zu einer Lösung
in Jodkalium eine geringe Menge von Schwefelw
hinzugesetzt wird: beim Zufügen von viel Schwe
stoff scheidet sich bekanntlich reiner Schwefel a

XLII.

Praktisches Verfahren zur Bestimmu Güte feuerfester Thone.

Von

Dr. Carl Bischof*).

Vorerst handelt es sich bei Beurtheilung
eines feuerfesten Thones um den Grad der Str
keit desselben. Aus den Resultaten der Analys
sonders in ihrer nicht zu unvollständigen Ausfüh
sich in dieser Hinsicht kein positiver Schlus
häufiger wohl ein negativer.

Zur vergleichenden Bestimmung der Schm
eines Thones eignet sich nach Bischof's Verf
reinigtes Quarzpulver. Er titrirt damit gewisserm

Versetzt man einen zu prüfenden Thon m
pulver und setzt das Gemenge einer *intensiven* I
jedoch *nicht bis zur Weissgluth* gesteigert, so ist
gleich strengflüssiges Gemenge zu erhalten,
Quarzpulver um so *mehr* zu nehmen, je leichtflüs
Thon ist und umgekehrt. *Die Menge Quarzpulve*

*) Vergl. Dingl. Journ. 1861. Januar- u. Augusthefte.

einem Thone beigemengt werden muss, um dessen Unschmelzbarkeit in einem gewissen Grade zu erzielen, giebt ein Maass für die Strengflüssigkeit des Thones.

Was die Ausführung der Bestimmungsweise angeht, so ist eine *möglichste* Gleichmässigkeit in der Behandlung der Proben eine selbstverständliche Bedingung.

Der zu prüfende Thon wird mit der 1, 2, 3, 4, 6, 8 und 10fachen Menge Quarzpulver gemengt, daraus kleine Cylinder geformt, die numerirt werden, so dass z. B. Nr. 1 enthält: 1 Th. Thon und 1 Th. Quarz, Nr. 2: 2 Th. Quarz u. s. w., Nr. 0 bezeichnet den Thon für sich, ohne Zusatz. Als Normalthon, als Anhaltepunkt zu Vergleichungen wählt der Verf. den schottischen von Garnkirk, als einen der bestbekannten, der mit 1 Th. Quarz gemengt und so lange und stark erhitzt wird, bis er zu schmelzen anfängt. Bei 2 Th. ist die Schmelzung geringer, bei 3 noch geringer u. s. w. Der angewandte Hitzgrad ist so hoch, dass Gussstahl flüssig wurde. Die 7 Normalcylinderpröbchen des Garnkirker Thons werden mit den 7 Pröbchen des zu prüfenden Thones der bezeichneten Hitze 12 Minuten lang in einem geschlossenen 2″ hohen und ¾″ weiten Schmelztiegel, in einem sogenannten Deville'schen Ofen mit Doppelgebläse ausgesetzt. Die Pröbchen kommen so in den Tiegel zu liegen, dass die entsprechenden Nummern des schottischen und des zu prüfenden Thones neben einander sich befinden.

So geglüht zeigte *keins* der Pröbchen des Garnkirker Thons eine Formveränderung in Folge von Schmelzung unter Aufblähung.

Pröbchen Nr. 0 war *dicht* porcellanartig geworden, mit glänzender Bruchfläche.

Pröbchen Nr. 1 ist vollständig mit einer Flussrinde umgeben und erscheint glasirt.

Bei Nr. 2 ist die Flussrinde schon unvollständiger, so dass das Pröbchen das Aussehen hat, als ob es bestaubt sei; bei Nr. 3 tritt dieses bestaubte Aeussere noch mehr hervor u. s. w. bis bei 6 Th. Zusatz die Oberfläche körnig erscheint und das Pröbchen auf der Bruchfläche an der Zunge haftet. Bei 8 Th. Zusatz findet dieses Anhaften



staubige Aussehen.

Bei Nr. 8 hat le
Nr. 10 erscheint körni
stark zusammengesint

Stellt man hiern
belgischen und schot
dass die 4 ersten Nun
ter schmelzbar sind;
erscheint strengflüssig
Es ist demnach Nr. 1
4 und 6 des belgische
wir 5 als Mittel an, he
so viel Quarzpulver als
stahlschmelzhitze sich
net man die Strengfl
so ist hiernach die des b

Gleichzeitig gieb
über die sogenannte
d. h. es wird sichtbar
zu binden vermag –
Strengflüssigkeit *nie a*

Setzt man zu ei
mageren Thone die v
pulvers, formt daraus

Während demnach das Bindevermögen in *geradem* Verhältniss durch die genannten Zahlen ausgedrückt wird, gilt diess für die Strengflüssigkeit in *umgekehrtem* Verhältniss.

Ebenso nach wiederholten und unter sich durchaus übereinstimmenden Glühversuchen, den *hessischen Thon, von Mönchenberg bei Cassel,* mit dem Normalthon verglichen, ergab sich folgendes Resultat:

Aufgebläht war Nr. 1 und selbst 2 noch in geringer Weise.

Nr. 3 zeigte sich vollständig mit Flussrinde überzogen, bei Nr. 4 war dieselbe unvollständiger und trat das staubige Aussehen auf, das bei 6 vorherrschend ins Auge fiel.

Nr. 4 des hessischen Thones zeigt sich besser wie 1 und schlechter wie 2 des schottischen Thones. Nehmen wir 3½ als Mittel an, so ist dessen *Strengflüssigkeit* = 3½. Geprüft wie vorhin das *Bindevermögen ist* = 5.

Desgleichen verglichen einen *rheinischen Thon* aus der Gegend bei *Coblenz* ergab sich:

Aufgebläht ist nur Pröbchen 1, 2 zeigt sich vollständig mit Flussrinde überzogen, bei 3 ist das bestäubte Aussehen entschieden hervortretend, und bei den folgenden Pröbchen erscheint die Oberfläche körnig.

Nr. 2 des rheinischen Thones ist stärker mit Flussrinde überzogen und dichter wie Nr. 1 des schottischen; Nr. 3 hat sich dagegen entschieden strengflüssiger gehalten.

Es ist mithin dessen *Strengflüssigkeit* = *völlig* 2. Dessen *Bindevermögen ist* = *völlig* 6.

Desgleichen geprüft den

I. besten belgischen Thon.

Derselbe hat ein *fettigglänzendes* Ansehen, ist von dunkelschieferblauer Farbe, von zartem Anfühlen und *starker* Haftbarkeit an der Zunge. — Knirscht in dem Achatmörser zerrieben kaum merklich. — Zerfällt in Wasser unter Entwicklung von Luftbläschen, die mit singendem Zischen entweichen, und giebt damit angefeuchtet eine *sehr bindende* elastische Masse. — Mit Salzsäure digerirt wird kaum

eine Spur von Eisen, aber Kalk in *merklicher* Menge aus gezogen.

Vergleichend die resp. Pröbchen geglüht, ergab sich

Nr. 0 ist zusammengesintert zur *feinblasigen* krugähnlichen Masse *ohne* Aufblähung.

Nr. 1 ist aufgebläht zu einer *feinblasigen* Porcellanmasse Aus der Masse sind Glasbläschen hervorgetreten.

Nr. 2 verhält sich strengflüssiger wie G (Garnkirk Nr. 1. Es ist nicht so stark glasirt.

Nr. 3 ist nur wenig glasirt und Nr. 4 zeigt kaum noch eine Glasirung u. s. w.

Demnach erfordert dieser belgische Thon *weniger* als 1 Mal so viel Quarzpulver wie der schottische, damit beide in der bezeichneten Hitze gleich strengflüssig zeigen, oder jener steht diesem um weniger als einen Grad nach.

Seine Strengflüssigkeit ist mithin = weniger als 2.

Sein Bindevermögen ist = 6.

II. Bester Thon der Gesellschaft La vieille Montagne in Anglaux

Ist dem vorigen sehr ähnlich, nur von wenig hellerer Farbe, geringerem Fettglanz und Zartheit.

Vergleichend geglüht zeigt sich:

Nr. 0 wie Nr. 0 des vorigen Thones.

Nr. 1 ist glasirt, doch ohne *merkliche* Aufblähung Glasbläschen sind gleichfalls hervorgetreten.

Nr. 2 steht G. 2 weniger nach; Nr. 3 ist kaum noch glasirt u. s. w

Also dieser belgische Thon steht dem Garnkirker noch weniger als der vorige um *einen* Grad nach, oder dessen *Strengflüssigkeit ist = noch weniger als 2. Das Bindevermögen ist* = 6; doch ist es geringer wie bei dem vorigen Thone. Ist demnach dieser Thon ein wenig strengflüssiger, so wird diess dadurch aufgehoben, dass er etwas weniger bindend ist.

III. Thon von Antonienhütte bei Ruda in Oberschlesien.

Ist von hellgrauer Farbe. Hat das Ansehen eines Sandsteines von feinem Korn mit thonigem Bindemittel.

Knirscht sehr merklich. Enthält Spuren von Eisen, aber Kalk in *merklicher* Menge etc.

Nr. 0 ist unter Aufblähung blasig-sinterig geworden.

Nr. 1 hat sich *stark* aufgebläht zu einer blasigen Porcellanmasse.

Nr. 2 ist nahe = G. 1; Nr. 3 steht G. 2 nach.

Nr. 4 ist glasirt; Nr. 6 nicht mehr u. s. w.

Die Strengflüssigkeit ist mithin = mehr als 2.

Das Bindevermögen ist = 4.

IV. Thon von Coburg.

Bildet dichte und feste Stücke von hellschieferblauer Farbe, mit eigenthümlich eingedrückten fettigglänzenden Stellen. Ist bindend und plastisch. Enthält wenig Eisen und Kalk in *merklicher* Menge etc.

Nr. 0 ist stark zusammengesintert zu einer krugähnlichen, blasigen Masse.

Nr. 1 hat sich aufgebläht zu einer blasigen Porcellanmasse.

Nr. 2 verhält sich nahe = G. 1 und Nr. 3 steht G. 2 nicht nach. Nr. 4 ist schon nicht mehr glasirt u. s. w.

Seine Strengflüssigkeit ist demnach = 2.

Das Bindevermögen ist = 5.

V. Thon von Bergen bei Drehna.

Bildet derbe ziemlich feste Stücke von röthlichgrauer Farbe mit vereinzelten Glimmerblättchen. Hat das Ansehen eines Sandsteins von ziemlich feinem Korn. Ist wenig bindend. Enthält Eisen, aber sehr wenig Kalk etc.

Nr. 0 ist porös-sinterig.

Nr. 1 hat sich aufgebläht zu einer *blasigen* Porcellanmasse.

Nr. 2 ist völlig glasirt; Nr. 3 weniger; Nr. 4 weniger und Nr. 6 nicht mehr u. s. w.

Nr. 2 erscheint gleich strengflüssig mit G. 1 und Nr. 3 leichtflüssiger als G. 2.

Seine Strengflüssigkeit ist demnach = mehr als 2.

Das Bindevermögen ist = 2.

VI. Thon von Boltze in Salzmünde bei Halle.

Bildet derbe ziemlich feste Stücke von gelblichgraue: Farbe mit vereinzelten eisenrostgelben Pünktchen. Is ziemlich bindend. Enthält sehr wenig Eisen und Kalk etc

Nr. 0 ist blasig-porcellanartig (mit Glasglanz).

Nr. 1 ist porcellanartig, doch wenig blasig.

Nr. 2 und 3 ist noch völlig glasirt; Nr. 4 weniger un Nr. 6 kaum noch u. s. w.

Nr. 3 *erscheint nahezu gleich strengflüssig wie G.* 1.

Seine Strengflüssigkeit ist demnach = *weniger als* 3.

Das Bindevermögen ist = 3.

VII. Thon von Schneider in Wettin.

Ist im Aeusseren und in den physikalischen Eigen schaften sehr ähnlich dem vorigen. Enthält sehr weni Eisen und Kalk etc.

Nr. 0 ist *gross*blasig-sinterig.

Nr. 1 hat sich aufgebläht zu einer *blasigen* Porcellan masse.

Nr. 2 ebenso; Nr. 3 ist noch *blasig*-porcellanartig.

Nr. 4 ist noch völlig glasirt; Nr. 6 weniger und ers Nr. 8 kaum u. s. w.

Nr. 3 *erscheint ähnlich strengflüssig wie G.* 1 *und Nr.* *zeigt sich leichtflüssiger wie G.* 2.

Seine Strengflüssigkeit ist demnach = *mehr als* 3.

Das Bindevermögen ist = 3.

VIII. Thon von Schletta bei Meissen.

Bildet derbe wenig feste Stücke von weisser Farb mit gelblich-grauem Strich. Ist bindend und plastiscl Enthält nur Spuren von Eisen und sehr wenig Kalk etc.

Nr. 0 ist völlig porcellanartig, aber dicht.

Nr. 1 ist *schneeweiss*, *dicht*-porcellanartig, *ohne* Au blähung.

Nr. 2 ebenso, aber weniger.

Nr. 3 ist glasirt; Nr. 4 nur zum Theil und Nr. 6 nich u. s. w.

In Hinsicht des geschmolzenen Zustandes zeigt sicl Nr. 2 *ähnlich* G. 1, aber es zeigt durchaus *keine* Aufblähung

Der Thon von Schletta möchte daher um wenig als einen Grad dem Garnkirker in Hinsicht der Strengflüssigkeit nachzusetzen sein, doch verdient er in Anbetracht der Dichtigkeit und schönen Weisse den Vorzug.

Seine Strengflüsssigkeit möchte demnach = weniger als 2 zu setzen sein.

Das Bindevermögen ist zwischen 3 und 4 zu setzen.

IX. Thon von Mirow in Polen.

Ist von hellgrauer Farbe mit schmutziggelbem Stich (pulverisirt). Ist bindend und plastisch. Enthält Eisen und Kalk in merklicher Menge etc.

Nr. 0 porös-sinterig, *ohne* Aufblähung.

Nr. 1 ist glasirt aber *ohne* Aufblähung.

Nr. 2 ist *weniger* glasirt wie G. 1 und Nr. 3 weniger wie G. 2.

Nr. 4 zeigt keine Glasirung mehr u. s. w.

Seine Strengflüssigkeit ist demnach = weniger als 2.

Das Bindevermögen ist = 5.

Stellt man hiernach einen Vergleich vorstehender neun Thone unter sich an, so ist in allgemeiner Uebereinstimmung hinsichtlich der Strengflüssigkeit der schottische Thon, der von Garnkirk zu *oberst* zu stellen, alsdann folgen *wenig tiefer*, etwa um ½ Grad, die belgischen und der polnische, und 1—2 Grade tiefer sind zu setzen die genannten übrigen Thone. Unter den beiden belgischen Thonen, die übrigens nahe gleich sind, ist der strengflüssigste der der Gesellschaft *La vieille Montagne* in Anglaux, hierauf folgt in Rücksicht auf die grosse Dichtigkeit der bei Meissen (= weniger als 2), hierauf der von Coburg (= 2); dann der schlesische (= mehr als 2), dann der bei Drehna (= mehr als 2), und schliesslich als merklich weniger strengflüssig der bei Halle (= weniger als 3) und als leichtflüssigster der von Wettin (= mehr als 3).

Vergleicht man die Thone in Hinsicht des Bindevermögens, so sind am bindendsten die belgischen Thone (= 6); dann folgt der von Coburg und der von Mirow (= 5), der von Antonienhütte (= 4), der von Schletta (= 3—4), dann der von Boltze und Wettin (= 3), und

endlich als die weniger bindenden: der von Garı
der bei Drehna (= 2).

Im Ganzen genommen verdienen demnach ir
der Strengflüssigkeit und des Bindevermögens
schen und in letzterer Beziehung um einen Grac
der *polnische* den Vorzug, und *wesentlich* unter
gen Thonen, wovon die besseren der von Coburg
Meissen und der bei Ruda sind. Eine gleich-ı
Stufe nimmt neben dem von Wettin wegen seine
sten Strengflüssigkeit, der bei Drehna wegen s
ringen Bindevermögens ein.

Für magere, für kieselreiche Thone und n
solche, bei denen die Kieselsäure in bedeutend
mechanisch als Sand beigemengt ist, fährt der
liefert die Methode wohl Anhaltspunkte, ausreic
Beurtheilung im Allgemeinen, doch entziehen sie s
einer unzweifelhaften Bestimmung und damit be
Beziehungen auf den Normalthon.

So vergleichend geglüht mit dem Garnkirl
feuerfesten Thon (bez. A.) aus dem Jurakalke im
bergischen, aus der Gegend von Heidenheim, de
devermögen = 0, der sehr merklich knirschte
Achatmörser zerrieben und an der Zunge *nicht* h
ergab sich:

Während der Garnkirker für sich in dem bez
Hitzgrade zusammensintert, so dass er auf der Bı
glänzend erscheint, hält sich der fragliche Thon v
ohne Zeichen von Schmelzung. Er ist nur *porös*
zeigt *keinen* Glanz auf der Bruchfläche und haftet
der Zunge. Nr. 1 ist staubig-sandig, ohne irge
bare Zeichen äusserer Glasirung; während G.
glasirt erscheint.

Anders jedoch verhält sich der Thon, wenn
bis zur Weissgluth gesteigert wird. Er schmilzt
abhängig von einer grösseren oder geringere
Quarzzusatz vollkommen zu einer *durchaus glei*
blasigen Flussmasse zusammen, während alsdann
Garnkirker Thon der Zusatz noch immer zu erke
indem die Quarzkörnchen in der flüssigen Th

weniger oder mehr unverändert, je nach der Menge des Zusatzes, schwimmen. Also in Weissglühhitze kommt der fragliche Thon mit den verschiedenen Mengen Kieselsäure gleichmässig in Fluss, es bilden sich chemische Verbindungen, während bei dem Garnkirker Thon noch immer mehr ein *Gemenge* von Thon und Sand *sichtbar* vorhanden. Wir erhalten dort eine durch und durch porcellanartige, hier eine mehr conglomeratartige Masse. Hierzu kommt der *Uebelstand*, dass in geringerer Hitze ein solch sandreicher Thon eine *poröse*, *mürbe und rissige* Masse liefert, die die Ofenschlacke begierig aufsaugt, eifrig damit *und mit Basen überhaupt* in leichtflüssigere Verbindungen tritt, und so die Ursache *nothwendiger* Zerstörung in sich birgt.

In diesem Umstande liegt der Grund, wesshalb überhaupt durch Zusatz von Quarzsand in Menge, zwar ein höchst strengflüssiges und daher scheinbar überraschend haltbares feuerfestes Material darzustellen, aber dennoch nie für die gewichtigsten Zwecke Genügendes zu erzielen ist.

Feuerfester Thon B aus derselben Gegend.

Dessen Bindevermögen ist = 1. Knirscht ebenfalls sehr und haftet wenig an der Zunge etc.

In Hinsicht der Strengflüssigkeit geprüft *übertrifft* er gleichfalls den Garnkirker Thon, jedoch zeigte sich Nr. 0 aussen schon ein wenig glasirt. Uebrigens in Weissglühhitze verhielt er sich gleich ungünstig, indem er als sehr *sandreicher* Thon die bezeichneten Uebelstände theilt.

Feuerfester Thon C von ebendaher.

Dessen Bindevermögen ist = völlig 1 (etwa 1½). Knirscht ebenso und haftet der Zunge wenig an etc.

Verhält sich übrigens ebenso; jedoch in Gussstahlschmelzhitze war Nr. 0 und Nr. 1 aussen glasirt.

Die Thone A, B und C gehören zu den sehr strengflüssigen aber zugleich sehr mageren. Sie sind zu bezeichnen als höchst strengflüssiger Thonsand, die sich, wie nahe gleich sie überhaupt sind, in Hinsicht der Strengflüssigkeit ordnen:

Am strengflüssigsten ist Thon A, dann folgt B, und merklich weniger strengflüssig ist C.

Bei den drei Thonen steht die Strengflüs umgekehrten Verhältniss mit dem Bindeverm Thon A am strengflüssigsten, so ist er auch (am magersten, und ist C am leichtflüssigsten, so am bindendsten. Eigenschaften, die sich gemis *ergänzen*.

Will man solche Thone einer mehr maa Werthbestimmung, und dennoch basirt auf di thode, unterwerfen, so möchte sich folgende pfehlen. Man schlämmt den zu untersuchenden man sondert den thonigen Theil von dem sand Spülen mit Wasser.

Bischof bedient sich zum Schlämmen eine Apparates, wie er von Schulze angegeben. Champagnerglases wendet er Kolbenflaschen a

Versuche mit einem bekannten Gemenge und Sand liessen ihn die Regeln und Beding stellen, bei deren Beobachtung Resultate erhal die sich annähernd zuverlässig (auf 1—2 p.C. wiesen, und die er daher für die Praxis genügend

Nachdem der Sand durch *mehrmals* w Schlämmen von dem Thone sorgfältigst geso sich augenscheinlich überzeugt, dass er mög und der abgeschlämmte Thon möglichst san derselbe auf ein Filtrum gebracht und gewoge

Wird der Sand unter der Lupe oder einer Vergrösserung des zusammengesetzten Mikr trachtet, so zeigt sich dessen oryktognostische heit, ob er andere Theilchen, ob er Glimmer, Hornblende, Gyps etc. enthält, und ob er aus oder scharfkantigen Theilen besteht. Beim U mit Säure zeigt sich, ob der Sand kohlensaure Eisen enthält. Begnügt man sich mit einer Bestimmung bis auf mehrere Procente, so kan Sand auch messen in einer graduirten Glasröh jedoch Differenzen bis selbst zu 10 p.C., abhäng verschiedenen Gestalt der Sandtheilchen vorkon

Zur Erlangung des Thones werden die Ab den wiederholten Abschlämmungen in einem g

linderglase vereinigt, mit einigen Messerspitzen Salmiak versetzt und über Nacht stehen gelassen. Nach dem Abgiessen der geklärten Flüssigkeit wird der Rückstand auf ein doppeltes Filter gebracht und der Salmiak ausgewaschen. Dieser Thon zeigt, in dem Achatmörser zerrieben, nicht mehr das *mindeste* Knirschen, wenn auch zwischen die Zähne der Thon gebracht noch immer die Anwesenheit von Staubsand sich zu erkennen giebt.

So geschlämmt den genannten Thon A und den Sand gewogen, wurde im Mittel aus zwei Bestimmungen, wovon die eine 73 p.C. und die andere 74 p.C. ergab, 73,5 p.C. Sand gefunden.

Mit dem abgeschlämmten Thone die bezeichneten Cylinderpröbchen dargestellt, wurden sie vergleichend mit dem Normalthone wie oben geglüht:

Nr. 0 zeigte sich stark aufgebläht zu einem *grossblasigen* Sinter.

Nr. 1 war aufgebläht-sinterig; Nr. 2 glasirt; Nr. 3 wenig glasirt und zeigte sich etwas leichtflüssiger wie G. 1; Nr. 4 war kaum glasirt und zeigte sich srengflüssiger wie G. 1; Nr. 6 war körnig u. s. w.

Es ist demnach *die Strengflüssigkeit dieses abgeschlämmten Thones = etwa* 3½.

Das bezeichnete Abstäuben zeigte Pröbchen Nr. 5.

Der Thon A enthält demnach 26,5 *p.C. Thon von dem Bindevermögen* = 5 *und der Strengflüssigkeit* = 3½.

Dem mechanisch beigemengten Sande ist als dem leicht und überall ersetzbaren Bestandtheile *wenig* Werth beizulegen, im Gegentheil für die gewichtigsten Anwendungen ist er ein unerwünschter Begleiter.

Ebenso behandelt enthält der genannte Thon B im Mittel aus zwei Bestimmungen 30 *p.C. abgeschlämmten Thon von dem Bindevermögen* = 6 *und der Strengflüssigkeit* = 4.

Von zwei Schlämmversuchen gab jeder 70 p.C. Sand. Vergleichend geglüht verhielt sich Nr. 0, 1, 2 und 3 wie bei dem vorigen Thone, Nr. 4 war mehr glasirt und erschien gleich strengflüssig wie G. 1 u. s. w.

Ebenso behandelt enthält der genannte Thon C *im*

Mittel 27,5 *p.C.* (von 72 und 73 p.C.) *von dem Bi*
= 6 *und der Strengflüssigkeit* = 3.

Nr. 0 war wenig aufgebläht zu einer we
blasigen Porcellanmasse. Nr. 1 war *nicht* aufge
stark glasirt, Nr. 2 glasirt, Nr. 3 weniger un
gleich strengflüssig wie G. 1 u. s. w.

Zur Controle wiederholte der Verf. die Sc
suche mit drei Thonen, deren *chemisch* gebu
mechanisch beigemengte Kieselsäure mit gross
analytisch bestimmt wurden.

Die Thone (bez. G. H. und J.) sind aus
enthalten gerade *sehr verschiedene* Sandmengen,
treffen gleichfalls in der bezeichneten Prüfung
Garnkirker Thon in Hinsicht der Strengflüssigk

Die *ganze* Menge der Kieselsäure wurde
wöhnlichen Weise durch Aufschliessen etc. bes

Zur Ermittelung der *mechanisch* beigemeng
säure wurde 1 Grm. des bei 100° getrocknete
vers in einer Platinschale mit überschüssige
säure, welche mit etwas Wasser verdünnt
12 Stunden lang erhitzt, zuletzt bis zum Verd
Hydrats. Man fügte alsdann Wasser zu, filtrirte
den Rückstand, welcher aus Sand und abg
Kieselsäure bestand, gut aus. Der Rückstand
dann mit überschüssigem kohlensauren Natron
andauernd so lange gekocht, bis auf Zusatz v
keine Trübung mehr entstand und der unge
nach dem Abfiltriren heiss und *gut* ausgewasch
und gewogen.

Gefunden wurde in 100 Theilen bei:

	Thon G.		H.		
Ganze Menge der Kieselsäure	47,42		53,88		6
Kieselsäure als Sand	8,55		26,74		4
Durch Schlämmen im Mittel aus zwei Bestimmungen	9,5	{9 u. 10	27,0	{26 u. 28	4

Im Ganzen stimmen die mechanisch gefunde
für den Sand mit den analytisch erhaltenen, di

bei Wiederholungen auch nie genau zutreffen, gut überein, wenn auch sie im Durchschnitt stets etwas höher ausfielen, was seinen Grund in nachweislich beigemengten Thontheilchen hat. Anderwärts könnte es auch geschehen dass bei dem langen Kochen mit Schwefelsäure und wiederholtem Auskochen mit kohlensaurem Natron geringe Mengen von Staubsand sich lösten.

Bestimmt die Strengflüssigkeit der drei Thone, unmittelbar genommen, ist J der strengflüssigste, dann folgt H und dann G, was in Uebereinstimmung mit dem abnehmenden Sandgehalte und in diesem Falle mit den Mengen der Kieselsäure überhaupt steht.

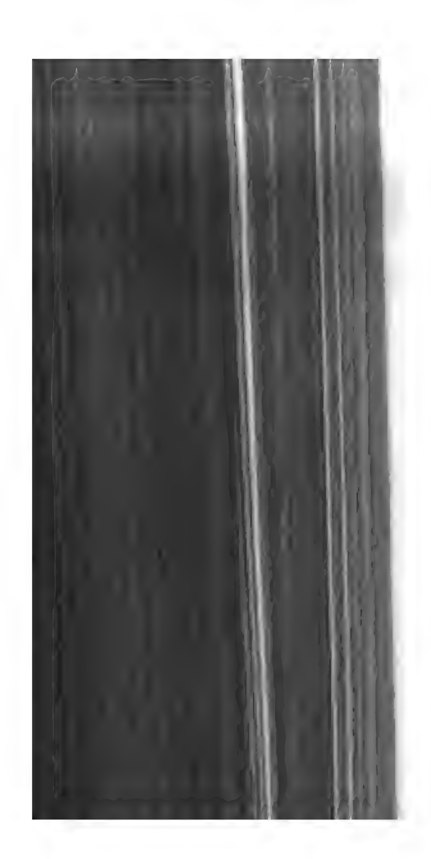
Vergleichende Zusammenstellung der Resultate:

Bei Thon	G.	H.	und J.
	a) so unmittelbar geprüft		
ist das Bindevermögen	= völig 1.	= 0.	= nahezu 1.
ist die Strengflüssigkeit	am wenigsten strengflüssig.	weniger strengflüssig	am strengflüssigsten.
	b) geschlämmt		
an Thon in Procenten	90,5	73,0	54,5
ist das Bindevermögen *)	= 2.	= ½.	= 1.
ist die Strengflüssigkeit	= weniger als 3.	= etwa 1½.	= 3.

Vergleicht man *hiernach* die Thone unter sich, so steht H als 73procentiger Thon mit der Strengflüssigkeit = 1½ oben an, doch ist sein Bindevermögen nur ½, und tritt er in dieser Hinsicht gegen den Thon G, der 90procentig mit dem Bindevermögen = 2, *wesentlich* zurück, dessen Strengflüssigkeit aber = weniger als 3 ist. Unzweifelhaft der geringwerthigste ist der nur 54procentige Thon J mit der Strengflüssigkeit = und dem Bindevermögen = 1.

---

*) Die Thone wurden stark getrocknet durch vorherige Erhitzung eingesandt, wodurch sie an Bindevermögen eingebüsst hatten.



durchaus verschiede

Die Prüfung vo
wesentlichen Eigen
verhältnissmässiger
dem Consumenten z
lativ besten auszuw

Wiewohl, fährt
für kieselreiche unc
kirker Normalthon,
schiedensten ihm b
derselben Methode si
fahren, durch imm
wichtigen Gegensta
Seiten, zu verfolg
Bemerkungen, wir
dem grössten Danl

Beschäftigt, di
unter einander un
nen, die ihnen *gle*
beschriebenen Ve
stellt er Industriel
glichen zu haben
Stelle dieselben un
zukommen zu lass

XLIII.
Ueber die Zusammensetzung des Ultramarins.

Die differenten Ansichten über die Constitution des künstlichen Ultramarins, welche neuerdings Breunlin (s. dies. Journ. LXVIII, 299) und Wilkens (s. dies. Journ. LXIX, 417) dargelegt haben, sind von Dr. A. Böckmann (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXVIII, 212) einer kritischen und experimentellen Prüfung unterworfen worden und das Resultat derselben hat sich zu Gunsten Breunlin's herausgestellt.

Der Verf. hat mehrere Sorten blauen Ultramarins einer Fabrik, welche völlig frei von Eisen, Schwefelsäure, Chlor, Kalk, Magnesia und Kali waren, mit Wasser ausgewaschen, bei 100° getrocknet, mit Salzsäure zerlegt, die Kieselsäure wie gewöhnlich unlöslich gemacht, im Filtrat Thonerde und Natron bestimmt und aus dem Rückstand mittelst Kalilauge Kieselsäure und Schwefel ausgekocht. Dann hinterblieb nur ein wenig weisser Thon (als Rückstand in der Analyse bezeichnet). Eine andere Probe diente zur voluminometrischen Bestimmung des durch Salzsäure frei gemachten Schwefelwasserstoffs. In einer dritten Probe wurde sämmtlicher Schwefel durch rauchende Salpetersäure oxydirt und als Schwefelsäure bestimmt. Aus dieser berechnete man den Schwefel und zog von diesem den als Schwefelwasserstoff gefundenen Schwefel ab; die Differenz repräsentirt dann denjenigen Schwefel, welcher bei der Zersetzung des Ultramarins durch Salzsäure in der Gestalt von präcipitirtem Schwefel zur Abscheidung gelangt. Die Resultate der Analysen von 4 Proben sind folgende:

	1.		2.		3.		4.	
Thonerde	28,82	28,67	29,32	29,64	25,88	25,85	26,79	26,93
Kieselsäure	38,89	38,94	37,64	37,52	37,96	37,28	36,77	36,57
Natrium	16,09	15,51	14,14	14,75	18,74	19,19	17,66	17,73
Natron	3,11	3,51	3,83	3,37	4,37	4,31	3,20	3,17
Schwefel (in HS)	2,08	2,09	2,00	2,07	2,38	2,56	2,22	2,21
Schwefel (als *lac sulph.*)	7,51	7,49	8,21	8,24	10,00	9,72	9,07	8,98
Rückstand (Thon)	2,90	3,26	4,31	4,60	0,94	0,91	3,79	3,85

Zieht man den unwesentlichen Gehalt von Thon ab, so ergeben die Zahlen aus 1, 3 und 4 ein Verhältniss zwischen $\ddot{Si}$, $\dddot{Al}$ und $\dot{Na}$ wie es Breunlin in seiner Formel, $\dot{Na}_4\dddot{Al}_4\ddot{Si}_6$, angenommen hat, und der Rest des Natrons bildet als Natrium mit sämmtlichem Schwefel gerade NaS_5. Die Zahlen der Analyse 4 stimmen im Thonerdegehalt mit Wilken's Zahlen zusammen.

Man darf nun wohl annehmen, dass das Natron-Thonerde-Silicat im Ultramarin keine constante Zusammensetzung hat, aber dass kein Natron im Silicat enthalten sei, wie Wilkens annimmt, sondern dass dasselbe theils mit unterschwefliger Säure, theils als Einfach-Schwefelnatrium vorhanden sei, dagegen sprechen sowohl die obigen Versuche des Verf., als auch das sonst bekannte Verhalten des Schwefels gegen Alkalien.

Bei der Temperatur, welche bei der Darstellung des Ultramarins angewendet wird, ist die Existenz des unterschwefligsauren Natrons undenkbar, dieses wird schon in mässiger Hitze bekanntlich in Sulfat und Quintisulfuret zerlegt ($4.\dot{Na}\ddot{\bar{S}} = 3\dot{Na}\dddot{S}$ und NaS_5). Auch die Versuche sprechen nur für die Anwesenheit eines Polysulfurets im Ultramarin. Uebergiesst man den Farbstoff mit starker Salzsäure, so entweicht Schwefelwasserstoff mit dem eigenthümlichen stechenden Geruch des Wasserstoffsupersulfids. Zerlegt man ihn durch verdünnte Salzsäure, so ist keine schweflige Säure in der Lösung zu entdecken, aber auch keine Pentathionsäure, was doch zu erwarten wäre, da $\ddot{S}$ und 2HS sich nicht unmittelbar in 3S und $2\dot{H}$ zersetzen

Die Titrirung mit Jod lässt hier auf die Anwesenheit des HS schliessen. Endlich spricht für die Anwesenheit des Fünffach-Schwefelnatriums im Ultramarin das Verhalten des grünen Ultramarins. Dieses betrachtet Breunlin als eine Verbindung desselben Thonerde-Natron-Silicats, welches im blauen Ultramarin enthalten ist, mit NaS_2. Erhitzt man das grüne zum schwachen Glühen an der Luft für sich oder unter Zusatz von Schwefel, so wandelt es sich in blaues um und Wasser zieht Natronsulfat aus. Erhitzt man das grüne Ultramarin mit Salmiak, so entweichen Ammoniak und Schwefelammon, es wird blau und Wasser zieht Chlornatrium aus. Letzteres geschieht auch, wenn trocknes salzsäurefreies Chlorgas mehrere Stunden lang über erwärmtes grünes Ultramarin geleitet wird, ohne dass Chlorschwefel dabei entsteht. Leitet man schweflige Säure über grünes Ultramarin und erhitzt stark, so wandelt es sich ebenfalls in blaues Ultramarin um und Wasser entzieht ihm Natronsulfat. In allen diesen Fällen wird ein Theil Natrium dem NaS_2 entzogen und es wirft sich der freigewordene Antheil Schwefel auf das übrige Sulfuret, um damit Quintisulfuret zu bilden. Wenigstens scheint dieses die einfachste Deutung der angeführten Thatsachen.

Schliesslich hat der Verf. Stölzel's Versuch (s. dies. Journ. LXVIII, 296) wiederholt und die Angabe, dass sich grünes und blaues Ultramarin beim Erhitzen im Wasserstoffstrom unter Abgabe von Schwefelwasserstoff entfärbe, bestätigt gefunden, obwohl Gentele sie bestreitet.

XLIV.
Verbindungen der polyatomischen Alkohole mit den zweibasischen Säuren.

Von

Desplats.

(Compt. rend. t. XLIX, p. 216.)

Die Verbindungen des Glycerins und der zuckerartigen Stoffe mit den einbasischen Säuren sind von Berthelot ausführlich untersucht worden, dagegen ist die Einwirkung der zweibasischen Säuren auf dieselben polyatomischen Alkohole noch wenig bekannt, dieselbe bietet aber besonderes Interesse durch die grosse Verschiedenheit und den sauren Charakter der meisten Verbindungen, welche auf solche Weise entstehen können.

Ich wählte als Ausgangspunkt bei dieser Untersuchung eine gut charakterisirte zweibasische Säure, die Weinsäure und einen dreiatomischen Alkohol, das Glycerin. Zwischen beiden können folgende Verbindungen angenommen werden: 1) eine saure Verbindung, gebildet aus 1 Aeq. Weinsäure und 1 Aeq. Glycerin unter Elimination von 2 Aeq. Wasser, dieselbe entspricht der Sulfoglycerinsäure Pelouze's; 2) eine saure Verbindung aus 2 Aeq. Weinsäure und 1 Aeq. Glycerin, unter Austreten von 4 Aeq. Wasser und 3) eine saure Verbindung aus 3 Aeq. Weinsäure und 1 Aeq. Glycerin unter Austreten von 6 Aeq. Wasser entstanden.

Ausserdem kann jede dieser 3 Kategorien von Verbindungen wieder mehrere andere saure Verbindungen in sich fassen, je nachdem das Glycerin mehr oder weniger Wasser bei seiner Vereinigung mit Weinsäure verliert.

1) *Glycerimonotartrinsäure*, $C_{14}H_{12}O_{16} = C_8H_6O_{12} + C_6H_8O_6 - 2HO$, einbasisch. Entsteht beim Erhitzen gleicher Theile Weinsäure und Glycerin während 4 Stunden auf 100°.

Das Kalksalz hat die Formel: $C_{14}H_{11}CaO_{16}$. (Dasselbe ist schon von Berzelius erhalten worden).

Das Barytsalz ist $C_{14}H_{11}BaO_{16}$.

Ich habe auch das Magnesia-, Blei-, Kupfer-, Zink- und Silbersalz dargestellt; sie sind alle löslich in Wasser und zersetzen sich in Berührung mit demselben langsam, wobei das Glycerin von Neuem die Elemente des Wassers fixirt und die Säure sich regenerirt. Diese Zersetzung wird befördert durch das Wasser des Baryts oder des Kalks.

2) *Glyceriditartrinsäure*, $C_{22}H_{16}O_{26} = 2(C_8H_6O_{12}) + C_6H_8O_6 - 4HO$, zweibasisch; entsteht durch fünfstündiges Erhitzen auf 100° gleicher Theile von Säure und Glycerin bei Gegenwart einer gewissen Menge Wasser.

Kalksalz, $C_{22}H_{14}Ca_2O_{26}$. Barytsalz, $C_{22}H_{14}Ba_2O_{26}$.

3) *Epiglyceriditartrinsäure*, $C_{22}H_{14}O_{24} = 2(C_8H_6O_{12}) + C_6H_8O_6 - 6HO$, einbasisch; unterscheidet sich von der vorigen nur durch 2 Aeq. Wasser weniger und eine entsprechende Verringerung der Basicität; sie entspricht dem Epidichlorhydrin Berthelot's und entsteht beim Erhitzen auf 140° während langer Zeit aus gleichen Theilen Säure und Glycerin.

Kalksalz, $C_{22}H_{13}CaO_{24}$. Barytsalz, $C_{22}H_{13}BaO_{24}$.

4) *Glyceritritartrinsäure*, $C_{30}H_{22}O_{38} = 3(C_8H_6O_{12}) + C_6H_8O_6 - 4HO$, vierbasisch. Bei Bildung dieser Verbindung liegt die Menge des eliminirten Wassers unter der normalen Menge von 6 Aeq., während ein entsprechender Theil der Basicität der Weinsäure erhalten bleibt.

Man erhält diese Säure durch Erhitzen der Glyceriditratrinsäure mit ihrem 25fachen Gewicht Weinsäure oder besser aus 1 Th. Glycerin mit 4 Th. Weinsäure und Erhalten der Temperatur auf 140° während 30 Stunden.

Kalksalz, $C_{30}H_{18}Ca_4O_{38}$. Barytsalz, $C_{30}H_{18}Ba_4O_{38}$.

Ich habe diese Formeln durch Verseifung der Salze controlirt.

XLV.
Zusammengesetzte Aether des Gly

Von

A. Lourenço.

(*Compt. rend. t. L, p. 91.*)

Die Untersuchungen von Würtz über die
schen Alkohole haben gezeigt, dass diese Ver
bezogen werden können auf 2 Mol. Wasser
welchen 2 At. Wasserstoff ersetzt sind durch e
atomischen Kohlenwasserstoff von der Formel
zwei anderen Atome können ersetzt werden
Radicale von Säuren oder einbasischen Alkohole
solche Weise entstehen die zusammengesetzt
des Glykols.

Man kann diese Verbindungen durch v
Verfahren erhalten; das folgende ist das lei
Darstellung der zusammengesetzten Aether mit
calen.

Zusammengesetzte Aether mit einem einzigen Ra
erhält sie leicht durch Erhitzen äquivalenter M
Säure und Glykol in verschlossenen Röhren
200°. Die folgende Gleichung, in welcher R d
der Säure bezeichnet, drückt die Entstehung
aus:

$$\left.\begin{matrix}C_2H_4\\H\end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix}R\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C_2H_4\\R\\H\end{matrix}\right\}O_2 + H_2O$$

Glykol. Säure. Zusammengesetzter Aether.

Man erhält nach dieser Methode die Aether
ich habe folgende dargestellt.

Monoessigsaures Glykol, $\left.\begin{matrix}C_2H_4\\C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\}O_2$. Man erh
valente Mengen von Glykol und reiner Essigsäu

schmolzener Röhre einen Tag lang auf 200°, öffnet als-
nn die Röhre und destillirt die Flüssigkeit, indem man
s über 180° destillirende Product besonders auffängt,
selbe ist, wie Eigenschaften und Analyse zeigten, das
n Atkinson auf andere Weise dargestellte monoessig-
are Glykol.

Monobuttersaures Glykol, $C_6H_{12}O_3$ oder $\left.\begin{matrix}C_2H_4\\C_4H_7O\\H\end{matrix}\right\}O_2$, auf
eiche Weise dargestellt, siedet gegen 220°. Farblose,
ige Flüssigkeit, die auf Papier einen ziemlich bleibenden
eck erzeugt, unlöslich in Wasser, löslich in allen Ver-
ltnissen in Alkohol und Aether, ziemlich deutlich nach
ıttersäure riechend.

Monovaleriansaures Glykol, $C_7H_{14}O_3$ oder $\left.\begin{matrix}C_2H_4\\C_5H_{10}O\\H\end{matrix}\right\}O_2$,
en so dargestellt, zeigt grosse Aehnlichkeit in den
ysikalischen Eigenschaften mit dem vorigen, riecht nach
ıleriansäure; ist farblos, ölig, unlöslich in Wasser, löslich
Alkohol und Aether, siedet bei 240°.

Die *Benzoësäure* gab auf dieselbe Art mit überschüs-
rem Alkohol behandelt dibenzoësaures Glykol (Würtz),
n Umstand, der vielleicht davon herrührt, dass diese
ure, indem sie im Glykol schmilzt, sich im Ueberschuss
der sie umgebenden Flüssigkeit befindet, und dass das
benzoësaure Glykol nicht durch überschüssiges Glykol
rsetzt wird.

Aether mit zwei Radicalen derselben Säure. Die Aether
eser Art erhielt Würtz durch Einwirkung von Brom-
hylen auf die Silbersalze; sie bilden sich auch durch
irkung desselben Bromürs auf die in verdünntem Alkohol
lösten Kalisalze, aber durch das im Alkohol enthaltene
asser zersetzt sich das Product theilweise.

Diese Aether entstehen aber sehr leicht bei Einwir-
ng überschüssiger Säure auf Glykol oder auf den Aether
it einem einzigen Radical derselben Säure. Die Reaction
itt schwerer ein, weil das schon mit einem Säureradical
rbundene Glykol viel weniger Affinität zu dem zweiten

hat. Ich habe dargestellt das diessigsaure Glykol von Würtz und das

Divaleriansaure Glykol, $C_{12}H_{22}O_4$ oder $\left.\begin{matrix}C_2H_4\\2(C_5H_9O)\end{matrix}\right\}O_2$.

Oelige Flüssigkeit, gegen 255° siedend, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether, zeigt viel Aehnlichkeit mit dem vorigen, besonders in seinen äusseren Eigenschaften.

Aether mit zwei verschiedenen Radicalen oder gemischte Aether. Diese Aether entstehen durch Behandlung des ein einziges Säureradical enthaltenden Glykoläthers mit einer anderen Säure nach dem oben beschriebenen Verfahren. Nennt man R und R' die zwei Radicale, so kann die Reaction durch folgende Gleichung ausgedrückt werden:

$$\left.\begin{matrix}C_2H_4\\R\\H\end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix}R'\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C_2H_4\\R\\R'\end{matrix}\right\}O_2 + H_2O.$$

Aether mit einem Säureradical.	Säure mit einem anderen Radical.	Gemischter Aether.

Es wurde auf solche Weise das essigbuttersaure Glykol erhalten, das Simpson durch Einwirkung des essigchlorwasserstoffsauren Glykols (Chloracetin) auf buttersaures Silberoxyd darstellte, sowie auch das essigbaldriansaure Glykol.

Essigbaldriansaures Glykol, $C_9H_{16}O_4$ oder $\left.\begin{matrix}C_2H_4\\C_2H_3O\\C_5H_9O\end{matrix}\right\}O_2$.

Oelige, farblose, neutrale Flüssigkeit, unlöslich in Wasser, löslich in Aether und Alkohol, siedet gegen 230°.

Alle diese Aether destilliren ohne Veränderung und erleiden durch Wasser eine ähnliche Zersetzung wie die zusammengesetzten Aether des Aethylalkohols oder die entsprechenden Glycerinverbindungen, d. h. sie spalten sich wie diese letzteren in Alkohole und in Säuren oder in intermediäre Verbindungen. Dieser letztere Umstand erklärt die Bildung des mehr oder weniger reinen monoessigsauren Glykols bei Einwirkung des Bromäthylens auf in verdünntem Alkohol gelöstes essigsaures Kali. Das entstehende Diacetat zersetzt sich theilweise durch Wir-

kung des Wassers, und das erhaltene Product zeigt eine veränderliche Zusammensetzung je nach der Concentration des Alkohols und der Dauer der Operation.

Die Salze, welche andere Fettsäuren mit Kali bilden, sind schwieriger zersetzbar durch Bromäthylen, in Folge ihrer geringeren Löslichkeit in verdünntem Alkohol. Das Endresultat ist übrigens dem soeben erwähnten analog.

XLVI.
Notizen.

1) *Verhalten der wasserfreien Benzoësäure gegen Chlorwasserstoff und Schwefelwasserstoff.*

Um zu erfahren, ob die Zersetzung der Anhydride mit Chlorwasserstoff analog der mit Wasser sei, hat S. Mosling (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXVIII, 303) einige Versuche angestellt.

Wenn Benzoësäureanhydrid in trocknem Chlorwasserstoff gelinde erwärmt wird, so destillirt Benzoësäure über, welche mit Chlorbenzoyl durchtränkt ist. Diese Umwandlung veranschaulicht sich durch die Gleichung:

$$C_{28}H_{10}O_6 + HCl = C_{14}H_6O_4 + C_{14}H_5O_2Cl.$$

Erwärmt man Benzoëanhydrid in trocknem Schwefelwasserstoff bei 130° lange Zeit, so findet man viel Benzoësäure und wenig gelbe Oeltropfen in der Vorlage, während der rosenrothe Retorteninhalt beim Erkalten erstarrt, nur schwierig in kochendem Alkohol sich löst und daraus farblose Krystalle abscheidet, die am besten aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisirt werden. Sie sind unlöslich in Wasser, schwer in kaltem und kochendem Weingeist, leichter in Aether löslich und bestehen aus *Benzoylsupersulfid*, $C_{28}H_{10}O_4S_4$ oder $C_{14}H_5O_2S_2$.

				Berechnet.
C	60,4	61,4		61,3
H	3,7	3,8		3,6
S	—	—	24,6	23,4
O	—	—	—	11'7

Bei 123° schmelzen die Krystalle und zersetzen sich wenige Grade darüber, indem sie rosenroth, dann grünlich, zuletzt dunkel werden. Salpetersäure und alkoholische Bleizuckerlösung zersetzen sie nicht, aber weingeistige Kalilösung in Benzoësäure und Kaliumpolysulfuret. Wie die Bildung derselben vor sich geht, lässt sich wegen Unkenntniss der Nebenproducte nicht genau angeben.

---

2) *Ueber die Entfärbung der blauen Jodstärke beim Erhitzen*

und das Wiederhervortreten ihrer Farbe beim Erkalten der Lösung hat E. Baudrimont (*Compt. rend. t. LI, p.* 825) Versuche angestellt, deren Resultate die folgenden sind:

1) Eine Lösung von Jodstärke bleibt blau, selbst beim Kochen, wenn sie stets überschüssiges Jod enthält.

2) Die Entfärbung der Jodstärke beruht auf einer Ausscheidung von Jod, dessen Dämpfe sich über der Oberfläche der Flüssigkeit ansammeln.

3) Das Wiederbläuen der Flüssigkeit beim Erkalten rührt von eintretender Absorption dieser Joddämpfe her, denn entfernt man durch Einblasen von Luft oder Kohlensäure die Joddämpfe von der Oberfläche der heissen Flüssigkeit, so bleibt die Jodstärke auch nach dem Erkalten farblos, ja sie wird sogar in der Kälte entfärbt, wenn man durch eine verdünnte Lösung derselben lange Zeit Luft oder Kohlensäure leitet.

Das Entfärben oder Wiederbläuen kann beliebig oft wiederholt werden, wenn nur der Joddampf nicht von der Flüssigkeit entweichen kann, wenn man also z. B. die Jodstärkelösung in einer zugeschmolzenen und nur zur Hälfte damit gefüllten Röhre erwärmt und erkalten lässt. Sie entfärbt sich aber selbst bei 100° nicht, wenn die Röhre ganz mit der Flüssigkeit angefüllt ist, so dass kein Joddampf aus der Flüssigkeit austreten kann.

Die braune Lösung des Bijodürs des Kaliums, welche nach der allgemeinen Annahme beim Auflösen von 1 Aeq. Jod in 1 Aeq. Jodkalium entstehen soll, entfärbt sich nach Baudrimont beim Schütteln mit Schwefelkohlenstoff vollständig und hinterlässt nur gewöhnliches Jodkalium, KJ, während der Schwefelkohlenstoff dabei die bekannte schöne violette Farbe von aufgelöstem Jod annimmt. Diess beweist, dass das Jod mit dem Jodkalium in der erwähnten braunen Lösung nicht verbunden sondern nur aufgelöst ist, weil es schon durch ein so einfaches Lösungsmittel daraus entfernt werden kann, ja es geht daraus hervor, dass der Schwefelkohlenstoff ein energischeres Lösungsmittel für Jod ist als das Jodkalium.

3) *Ueber oxalursaure Salze.*

Von den Salzen der Oxalursäure hat P. Waage einige untersucht (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXVIII, 301).

Die Säure wurde aus Alloxan und Blausäure vermittelst kohlensaurer Alkalien gewonnen, und zwar zunächst das *Natronsalz*. Bei Zusatz des Natroncarbonats zu einer lauwarmen Lösung von Alloxan mit ein wenig Blausäure schied sich zuerst dialursaures Natron aus und aus der abgegossenen Flüssigkeit beim Abkühlen warzenförmige Krystalle des oxalursauren Natrons, $C_6H_3NaN_2O_8$, welche bei 100° nichts an Gewicht verloren. Das Salz ist in Wasser schwerer löslich als das Kalisalz.

Das *Kalksalz* krystallisirt beim Abkühlen einer mit Chlorcalcium vermischten Lösung des oxalursauren Kalis in farblosen Nadeln aus $C_6H_3N_2CaO_8 + 2\dot{H}$, die sich in 483 Th. Wasser von + 15° und in 20 Th. siedendem lösen.

Das *Barytsalz* wird auf ähnliche Art wie das vorige dargestellt und hat analoge Eigenschaften. Die Krystalle verlieren ihr Wasser (2 At.) erst bei 130° vollständig und lösen sich in 633 Th. Wasser von 90° und in 55 Th. kochendem.

Der Niederschlag, den Barytwasser in oxalsauren Salzen erzeugt, löst sich leicht in Essigsäure; beim Erwärmen der Lösung scheidet sich oxalsaurer Baryt aus.

4) *Ueber die feste Kohlensäure.*

Von A. Loir u. Ch. Drion.

(Compt. rend. t. LII, p. 748.)

In einer der Pariser Academie den 2. Juni 1860 eingereichten Notiz haben wir angegeben, dass die Kohlensäure unter gewöhnlichem Druck flüssig gemacht werden kann, wenn sie bis zu der Temperatur abgekühlt wird, welche in der Leere verdampfendes flüssiges Ammoniak erzeugt. Durch einige Abänderungen des Versuchs konnten wir die Kohlensäure auch im festen Zustand erhalten, und zwar mit Hülfe eines sehr einfachen Apparates.

Wenn man flüssiges Ammoniak in einen Glasballon bringt, der mit einer guten Luftpumpe in Verbindung ist, während zwischen beiden Apparaten ein Gefäss eingeschaltet ist, das mit Schwefelsäure getränkte Coks enthält, so sinkt die Temperatur der Flüssigkeit schon bei den ersten Kolbenzügen sehr bedeutend. Dieselbe beginnt bei —81° C. fest zu werden, erstarrt bald vollkommen, und es sinkt die Temperatur bis —89°, wenn die Luftpumpe gestattet, bis auf 1 Mm. auszupumpen. Diese Grenze genügt, um Kohlensäure bei gewöhnlichem Druck flüssig zu machen. Lässt man einen Strom trockner Kohlensäure durch ein U förmiges in Ammoniak befindliches Rohr gehen, so wird die Kohlensäure flüssig, man erhält aber nur sehr wenig, da die Temperatur nur einige Grad tiefer liegt als die der Sättigung entsprechende.

Vermehrt man dagegen den Druck nur um sehr wenig, so geht der Versuch sehr leicht und man erhält in sehr kurzer Zeit beträchtliche Mengen fester Kohlensäure. Zu dem Zwecke bringt man in eine umgekehrte Glasglocke 150 C.C. flüssiges Ammoniak. Auf die Ränder dieser Glocke ist eine metallene Fassung gekittet, auf welche eine Platte mit zwei Oeffnungen genau passt. In der centralen Oeffnung ist eine unten geschlossene und bis auf den Boden der Glocke reichende Glasröhre befestigt, in der andern eine mit der Luftpumpe verbundene Röhre. Die Kohlensäure erhält man durch Erhitzen eines mit ge-

trocknetem doppelt-kohlensauren Natron gefüllten kupfernen Kolbens, in dessen Hals sich Chlorcalciumstücken befinden. Der Kolben ist durch ein Bleirohr mit der in das flüssige Ammoniak tauchenden Röhre einerseits, andererseits mit einem kleinen Manometer mit comprimirter Luft in Berührung gesetzt. — Nachdem die Luft aus dem Apparate ausgetrieben worden, und die Temperatur bis nahe zum Erstarren des Ammoniaks abgekühlt worden ist, erhitzt man den Kolben, während man das Manometer beobachtet und den Druck auf 3—4 Atmosphären zu erhalten sucht. Es erscheinen an den Wänden der inneren Röhre bald durchsichtige Krystalle, deren Menge sich rasch vermehrt, so dass nach einer halben Stunde das ganze in das Ammoniak tauchende Stück des Rohres innerlich mit einer dicken Krystallschicht (ungefähr 25 Grm.) bedeckt ist. Man kann alsdann den Versuch beendigen und den Apparat auseinander nehmen.

Die auf solche Weise erhaltene Kohlensäure stellt eine farblose Masse, so durchsichtig wie Eis, dar; sie kann mit einem Glasstab leicht von der Röhrenwand abgelöst werden, und trennt sich dabei in würfelförmige Krystalle mit 3—4 Mm. Seitenlänge.

Diese Krystalle verdunsten an der Luft langsam ohne allen Rückstand, auf der Hand erregen sie augenblicklich kein Gefühl von Wärme oder Kälte und lassen sich mit den Fingern schwer fassen, da sie unter schwachem Druck entweichen, wie wenn sie mit einer fettigen Substanz umhüllt wären. Hält man aber einen Krystall zwischen den Fingern fest, so empfindet man ein unerträgliches brennendes Gefühl.

Ein Theil fester Krystalle wurde in eine Glasröhre gebracht, die mit einer mit Quecksilber gefüllten Glocke in Verbindung stand, sie verdampften ohne Rückstand und gaben durch Kali völlig absorbirbares Kohlensäuregas.

Mit Aether in einem kleinen Porcellantiegel gemischt gaben die Krystalle eine Temperatur von —81° C.

Das flüssige Ammoniak war nach **Bussy's** Methode dargestellt, nämlich durch Einleiten von Ammoniakgas in einen mit flüssiger schwefliger Säure umgebenen Ballon,

während durch die Luftpumpe die Verdunstung der schwefligen Säure beschleunigt wurde. Man erhält auf diese Weise ohne Mühe 2 Deciliter flüssiges Ammoniak in weniger als 2 Stunden.

Die Temperaturen wurden mit einem Alkoholthermometer gemessen, auf dem zwei feste Punkte angegeben waren, nämlich der Schmelzpunkt des Eises und des Quecksilbers.

---

5) *Ueber die Trennung des Goldes und Platins von Zinn und Antimon auf nassem Wege. Reduction des Eisenchlorids durch Platin.*

Von A. Béchamp u. C. Saintpierre.

(Compt. rend. t. LII, p. 757.)

Essigsaures Eisenoxydul reducirt die Chloride des Goldes und Platins unter Abscheidung der Metalle, während Antimonchlorür und Zinnchlorid selbst beim Kochen davon sowie von Eisenchlorür nicht reducirt werden, so dass man sehr gut qualitativ Gold und Platin bei Gegenwart dieser Chlorüre durch essigsaures Eisenoxydul fällen kann. Man kann sogar aus einer Auflösung, welche Gold, Zinn, Antimon und Platin enthält das Gold durch Eisenchlorür ziemlich genau quantitativ ausfällen, wie folgende Bestimmungen zeigen:

Mischungen	Gesuchtes Gold	1,18 p.C.
Gold und Zinn	Gefundenes Gold	1,17 „
Gold und Zinn	„ „	1,11 „
Gold, Antimon und Zinn	„ „	1,20 „
Gold, Platin, Antimon und Zinn	„ „	1,29 „
Gold, Platin, Antimon und Zinn	„ „	1,18 „

Als wir aber dann aus dem Filtrat das Platin durch essigsaures Eisenoxydul zu fällen versuchten, stellten sich mehrere Schwierigkeiten ein, so fanden wir z. B. immer sein Gewicht viel zu gering. Die genauere Betrachtung der merkwürdigen Eigenschaften des Platins, namentlich aber der Umstand, dass sein Chlorür nicht von Eisenchlorür reducirt wird, brachte uns auf die Vermuthung, das

das Platin reducirend wirken könne, und in der That reducirt es das Eisenchlorid zu Chlorür, während es selbst dabei zu Chlorid gelöst wird.

$$Pt + 2Fe_2Cl_3 = PtCl_2 + 4FeCl.$$

Wir fanden deshalb zu wenig Platin, weil sich beim Behandeln mit Salzsäure zur Entfernung des mitgefällten Eisenoxyds stets ein Theil desselben in Folge einer umgekehrten Reaction wieder auflöste. Zur weiteren Nachweisung dieser unerwarteten Eigenschaft des Platins machten wir folgende Versuche.

1) 10 C.C. Platinchlorid, 0,117 Grm. Platin enthaltend, wurden mit essigsaurem Eisenoxydul reducirt. Am andern Tage setzte man Eisenchlorid und ein wenig Salzsäure zu, nach 2—3stündigem Kochen war alles Platin wieder gelöst.

2) 5 C.C. desselben Chlorids, 0,0585 Grm. Pt enthaltend, und ebenso reducirt, und das gefällte Metall sofort mit Eisenchlorid behandelt. Nach 10 Minuten Sieden war alles wieder gelöst.

3) 0,291 Grm. Platinschwamm (durch Glühen aus Platinsalmiak erhalten) wurde im Sandbad mit einer durch Salzsäure angesäuerten Eisenchloridlösung erwärmt und durch Zusatz von Salzsäure immer dasselbe Volum erhalten. Nach 18—20stündiger Einwirkung zwischen 80° und dem Siedepunkt der Mischung war alles Platin gelöst.

4) 0,05 Grm. Platinschwarz (nach Liebig's Verfahren dargestellt) blieb bei längerem Kochen mit der von uns angewendeten Salzsäure ungelöst, löste sich aber nach 12stündigem Kochen in Eisenchlorid vollständig.

5) Ein Platinblech mit Salzsäure, dann Schwefelsäure gereinigt und geglüht wog 3,294 Grm., nachdem es während 21 Stunden mit Eisenchlorid gekocht worden war, wog es 3,243, hatte also um 0,051 Grm. abgenommen.

Das Platin wird also unter sonst gleichen Umständen um so schwieriger gelöst, je weniger zertheilt, je dichter es ist.

Die angewendete Salzsäure und das Eisenchlorid enthielt kein freies Chlor, und um die Lösung des Platins

nicht zufälligem Chlor zuschreiben zu können, ü
ten wir uns jedes Mal durch Ferridcyankalium,
Theil Eisenchlorid zur Chlorür reducirt war.

Das Eisenchlorid war durch Einleiten von
Eisenchlorür bereitet und gab mit Cyanid wed
Niederschlag noch eine blaue Färbung.

Das Platinchlorid wird von Eisenchlorür also
nicht reducirt, weil das Platin in diesem Falle ei
geres Reductionsmittel ist als das Eisenchlorür.

---

6) *Preisaufgabe.*

Die Gesellschaft der Künste und Wissensch
ciété des arts et sciences) zu Utrecht hat folgende c
Preisaufgabe gestellt:

> Die Gesellschaft verlangt, dass die
> wichte von mindestens zwei Elementen,
> weise von solchen, über welche Stas nc
> Untersuchungen veröffentlicht hat, auf
> naueste (*de la manière la plus rigoureuse*) ı
> so viel als möglich abgeänderten Meth
> stimmt werden sollen.

Der Preis einer genügenden Lösung der Au
eine goldene Medaille von 300 fl. holländ. (600
Arbeiten können französisch, holländisch, deutsch
teinischen Lettern) englisch oder lateinisch ge
sein. Sie sollen frankirt vor dem 30. November
den Secretär der Gesellschaft, Herrn Dr. J. W. G
in Utrecht, eingesendet werden. Sie sollen von
Hand als der des Verf. geschrieben und mit ei
siegelten Zettel, den Namen des Verf. enthaltend,
sein. Der Termin bleibt aber auch offen bis zun
vember 1863.

XLVII.

Beiträge zur nähern Kenntniss des Sauerstoffs und der einfachen Salzbildner.

Von

C. F. Schönbein.

I.

Ueber das Verhalten des Chlors, Broms und Jods zum wässrigen Ammoniak und den alkalischen Oxyden.

Allgemein wird angenommen, dass das Chlor dem wässrigen Ammoniak Wasserstoff entzieht und dadurch den Stickstoff aus dieser Verbindung frei mache unter Bildung von Chlorammonium. Nach meinen Beobachtungen finden jedoch hierbei noch einige andere Vorgänge statt, welche ich nirgends erwähnt finde.

Fügt man zu Chlorwasser so viel wässriges Ammoniak, dass das Gemisch das Curcumapapier merklich stark bräunt, so vermag es für sich allein doch noch die Indigolösung zu zerstören, den Jodkaliumkleister auf das Tiefste zu bläuen und im Ueberschuss angewendet wieder zu entfärben, die frische Guajaktinctur aufs Stärkste zu bläuen, überhaupt alle Wirkungen der alkalischen Hypochlorite hervorzubringen, wie sie auch, falls kein merklicher Ueberschuss von Ammoniak vorhanden ist, den Geruch und Geschmack dieser Salze zeigt. Sich selbst überlassen, verliert die Flüssigkeit unter noch merklicher Entbindung von Stickgas diese Eigenschaften, langsamer in der Kälte, rascher bei erhöhter Temperatur.

Diese Thatsachen allein schon machen es in hohem Grade wahrscheinlich, dass unter den erwähnten Umständen ein Hypochlorit entstehe; dazu kommt aber noch Folgendes. Wird die frisch bereitete Flüssigkeit mit Wasserstoffsuperoxyd vermischt, so tritt sofort eine merklich starke Entwickelung von Sauerstoffgas ein, und hat nun das Gemisch die Fähigkeit verloren, die Indigolösung zu

zerstören, den Jodkaliumkleister zu bläuen u. s. w
früheren Versuchen gemäss werden die Hypochlor
das Wasserstoffsuperoxyd unter stürmischer Saue
wickelung zu Chlormetallen reducirt, wesshalb
augenblicklich ihre Bleichkraft u. s. w. einbüssen
nun unsere Flüssigkeit in dieser Beziehung wie
chlorit u. s. w. verhält, so zweifle ich nicht daran,
der Einwirkung des Chlors auf wässriges Ammo
unterchlorigsaures Ammoniak gebildet werde. D
zeugung der Säure dieses Salzes Sauerstoff nöth
muss derselbe nach den heutigen Vorstellungen
Wasser stammen und desshalb angenommen wer
gleiche Aequivalente von Chlor, Ammoniak und
Chlorammonium und unterchlorigsaures Ammo
sich umsetzen. Dass ich mir den Vorgang and
ist unnöthig zu sagen.

Es lässt sich nun fragen, wie es komme,
anderer Theil von Chlor und Ammoniak in Stickg
ammonium und Salzsäure umgesetzt werde. H
zu antworten: Da die wässrige Lösung des dire
stellten unterchlorigsauren Ammoniumoxyds in
Chlorammonium und freie Salzsäure zerfällt ge
Gleichung $3NH_4O, ClO = 2N + NH_4Cl + 2HCl + 6$
die in Rede stehende Flüssigkeit sich ebenso ve
wird hieraus wahrscheinlich, dass die Entwick
Stickgases, welche beim Vermischen des Chlors
rigem Ammoniak stattfindet, eine secundäre sei,
ser Stickstoff nicht unmittelbar durch das Chlor
Ammoniak entbunden werde, sondern in Folge
setzung unterchlorigsauren Ammoniumoxyds auftre
um so rascher erfolgt, je höher die Temperatur de
keit ist.

Dass sich bei der Einwirkung des Chlors
wässrige Ammoniak auch noch einiges Chlorat bil
aus der Thatsache hervor, dass das aus wässrig
und Ammoniak erhaltene Gemisch, so lange si
überlassen, bis es sein Bleichvermögen eingeb
noch die Fähigkeit besitzt, mit Salzsäure versetzt
lösung zu zerstören.

Fügt man zu Bromwasser so viel wässriges Ammoniak, dass das Gemisch deutlich alkalisch reagirt, so zeigt dasselbe alle die Eigenschaften der mit Chlor erhaltenen Flüssigkeit: Bleichvermögen u. s. w., und ich will nicht unterlassen beizufügen, dass dieselben beim Vermischen mit Wasserstoffsuperoxyd ebenfalls verloren gehen unter Entbindung von Sauerstoffgas. Hieraus erhellt, dass beim Zusammentreffen des Broms mit wässrigem Ammoniak Vorgänge stattfinden, ganz analog denen, welche bei der Einwirkung des Chlors auf Ammoniak Platz greifen.

Das Verhalten des Jodwassers zum Ammoniak gleicht durchaus demjenigen des Chlors oder Broms. Bringt man zu Jodwasser so viel wässriges Ammoniak, dass die entfärbte Flüssigkeit das Curcumapapier merklich stark bräunt, so besitzt dieses Gemisch anfänglich die Fähigkeit, Indigolösung zu zerstören, den Jodkaliumkleister auf das Tiefste, ja sogar den reinen Kleister stark zu bläuen. Sich selbst überlassen, verliert die Flüssigkeit diese Eigenschaften, und zwar bei höherer Temperatur rascher als bei niederer, in der Siedhitze beinahe augenblicklich. Ebenso zerstört Wasserstoffsuperoxyd dieses oxydirende Vermögen unter noch sichtlicher Entbindung von Sauerstoffbläschen. Vermag das Gemisch für sich allein weder den reinen noch jodkaliumhaltigen Kleister mehr zu bläuen, so thut es diess noch bei Zusatz verdünnter Schwefelsäure, was die Anwesenheit eines Jodates anzeigt.

Auf die näheren bei der Einwirkung des Jodwassers auf das wässrige Ammoniak stattfindenden Vorgänge werde ich zurückkommen, nachdem wir das Verhalten des Jods zum gelösten Kali kennen gelernt haben, und einstweilen sei hier nur so viel bemerkt, dass bei Anwendung einer möglichst concentrirten wässrigen Jodlösung auch kleine Mengen des sogenannten Jodstickstoffs gebildet werden.

Alle chemischen Lehrbücher besagen, dass gleiche Aequivalente Jods und gelösten Kalis sofort in Jodkalium und Kalijodat sich umsetzen; die nachstehenden Angaben werden jedoch zeigen, dass bei der Einwirkung jener Substanzen auf einander Vorgänge stattfinden, welche meines Wissens bis jetzt der Beachtung der Chemiker entgangen,

und, wie man sofort sehen wird, denen durchaus ähn sind, die bei der Reaction des gelösten Jods auf das moniak Platz greifen.

Tröpfelt man zu einer möglichst concentrirten w rigen Jodlösung so viel gelösten Kalis, dass dieselbe n nur vollständig entfärbt erscheint, sondern auch noch d lich alkalisch reagirt, also noch weiteres Jodwasser au blicklich entfärben würde, so besitzt sie nichts desto niger noch das Vermögen, für sich allein den reinen l ster merklich stark und noch tiefer den jodkaliumhalt zu bläuen, wie sie auch die Jodkaliumlösung zu bräu die Indigotinctur zu zerstören und überhaupt alle die kungen des mit Ammoniak entfärbten Jodwassers nac ahmen vermag. Je niedriger die Temperatur der be ten Flüssigkeit ist, um so langsamer büsst sie diese Ei schaften ein, während dieselben in der Siedhitze r verloren gehen. Bemerkenswerth ist auch noch der ei thümliche Geruch der frisch bereiteten Flüssigkeit, cher von demjenigen des Jods sich unterscheidet, e Safranähnliches hat und langsamer in der Kälte, ras bei höherer Temperatur verschwindet.

Führt man in sehr concentrirte Kalilösung merl weniger fein zertheiltes Jod ein, als davon zur Umset beider Substanzen in Jodkalium und Jodat erforde ist, z. B. auf zwei Aequivalente Kali nur ein Aequiv Jod, waltet also Ersteres noch so stark vor, dass die sung weitere Mengen Jod rasch aufnehmen würde, wird sie anfänglich doch nicht ganz farblos, sondern sein und den erwähnten safranähnlichen Geruch zei In diesem Zustande besitzt die Flüssigkeit in verstärk Grade alle die Eigenschaften, welche dem mit Ammo oder Kali versetzten Jodwasser zukommen; sie bläut sich allein den reinen und noch stärker den jodkali haltigen Kleister, zerstört die Indigotinctur u. s. w. selbst überlassen, entfärbt sie sich unter Ausscheid von Kalijodat, und zwar um so langsamer, je niedri die Temperatur, in der Siedhitze beinahe augenblickl wobei der Safrangeruch augenblicklich verschwindet, auch die übrigen oxydirenden Eigenschaften des frisch

reiteten Gemisches. Wird letzterem in gehöriger Menge Wasserstoffsuperoxyd beigemischt, so findet eine stürmische Entwickelung von Sauerstoffgas statt unter augenblicklicher Entfärbung der Flüssigkeit, wie dieselbe auch sofort ihre Bleichkraft u. s. w. einbüsst. Sie verhält sich nun so, als ob sie längere Zeit sich selbst überlassen oder erhitzt worden wäre, mit dem einzigen aber wichtigen Unterschiede, dass dieselbe, alles Uebrige sonst gleich, weniger Kalijodat oder mehr Jodkalium enthält, als das spontan oder durch Erhitzung veränderte Gemisch.

Aus diesen Thatsachen erhellt, dass beim Zusammentreffen des Jods mit gelöstem Kali ausser einem Jodmetall und Jodat noch eine andere und zwar kräftig oxydirende Jodverbindung entsteht. Für die Beantwortung der Frage, was diese Verbindung sei, scheint mir das Verhalten des Chlors zum gelösten Kali einen sichern Anhaltepunkt zu gewähren; denn man hat allen Grund anzunehmen, dass bei der Einwirkung beider Substanzen auf einander erst Chlorkalium und Kalihypochlorit entstehe und letzteres Salz, je nach Umständen, rascher oder langsamer in Chlormetall und Kalichlorat sich umsetze, gemäss der Gleichung $3KO, ClO = 2KCl + KO, ClO_5$, was selbstverständlich zu dem Endergebniss führt, dass aus 6 Aeq. Chlor und 6 Aeq. Kali 5 Aeq. Chlorkalium und 1 Aeq. Kalichlorat gebildet werden.

Bei der sonstigen Aehnlichkeit des Jods mit dem Chlor ist es daher nicht unwahrscheinlich, dass es, wie eine unterchlorige, so auch eine unterjodige Säure, somit Hypojodite gebe, und diesen Salzen, wie den entsprechenden Hypochloriten, ein ausgezeichnetes oxydirendes Vermögen zukomme, dass jene Salze aber unter sonst gleichen Umständen viel rascher in Jodmetalle und Jodate sich umsetzen, als die Hypochlorite in die entsprechenden Chlorverbindungen, und eben in dieser raschen Umsetzung der Grund liege, wesshalb bis jetzt noch keine unterjodigsauren Salze haben dargestellt werden können.

Gehen wir von dieser Annahme aus, so würde beim Zusammentreffen des Jods mit gelöstem Kali u. s. w. erst Jodkalium und Kalihypojodit sich bilden, letzteres aber

dem grösseren Theile nach schon bei gewöhnlich
peratur rasch in Jodmetall und Jodat sich umsetz
dem Hypojodit würde die erwähnte gelbe Färbu
auch der eigenthümliche Geruch der in Rede s
Flüssigkeit herrühren, und ebenso wäre dem
Salze auch das oxydirende Vermögen, Bleichkraf
zuzuschreiben. Die in der Kälte langsamer, in de
rascher erfolgende Entfärbung der gleichen Fl
wie auch der Verlust ihres Geruches, Bleichve
u. s. w. beruhte natürlich auf der Umsetzung d
jodits in Jodmetall und Jodat, welche Salze far
geruchlos sind, wie sie auch für sich allein kein
kraft besitzen.

Die Vermuthung, dass unter den erwähnten
den Kalihypojodit gebildet werde, wird für mi
das Verhalten des Wasserstoffsuperoxyds zu de
aus Jod und Kalilösung erhaltenen Gemisch zu
heit erhoben. Wie bereits erwähnt, werden die I
rite durch HO_2 unter Entbindung gewöhnliche
stoffgases augenblicklich zu Chlormetallen redu
da die mit Jod versetzte Kalilösung gerade so
hält, so ist kaum daran zu zweifeln, dass in ihr
Kalihypochlorit entsprechendes Salz vorhanden sei
durch HO_2 zu Jodkalium reducirt wird. Ich will I
unbemerkt lassen, dass nach meinen Versuchen
serstoffsuperoxyd gegen die gelösten Chlorate,
und Jodate vollkommen gleichgültig sich verhält

Schon Balard hat gefunden, dass ähnlich d
auch das Brom mit gelösten Alkalien Bleichflüs
hervorbringt, und vermuthete desshalb, dass es
migsaure Salze gebe. Meine Versuche zeigen,
sagte Flüssigkeiten, vermischt mit Wasserstoffsu
sofort ihre Bleichkraft verlieren unter stürmische
dung gewöhnlichen Sauerstoffgases, welche T
durchaus zu Gunsten der Balard'schen Annahme

Einige der oben erwähnten Eigenschaften d
mit Jod versetzten Kalilösung sind allerdings hö
derbar, zu welchen vor allen ihre Fähigkeit gehö
für sich allein den reinen Kleister zu bläuen.

Nach der Annahme der Chemiker kann neben freiem elösten Kali u. s. w. kein freies Jod bestehen, und in er That vermag obigen Angaben zufolge unsere alkali- he Flüssigkeit noch weiteres Jod aufzunehmen, z. B. ef gelbbraunes Jodwasser augenblicklich zu entfärben. ichtsdestoweniger besitzt sie aber im frischen Zustande as Vermögen, den Stärkekleister zu bläuen. Woher soll nn das zu dieser Färbung nöthige freie Jod kommen? ben so schwierig scheint mir die Erklärung der That- iche zu sein, dass die frisch bereitete alkalische Flüssig- eit gelöstes Jodkalium bräunt und desshalb den mit die- em Salze versetzten Kleister noch tiefer als den reinen äut. Diese Bräunung der Jodkaliumlösung oder die tiefere läuung des Jodkaliumkleisters müsste doch, sollte man einen, von einer Jodausscheidung herrühren. Wie kann er Jod neben freiem gelösten Kali ausgeschieden, und odurch soll diese Abtrennung bewerkstelligt werden? azu kommt noch, dass man annehmen muss, es sei in er alkalischen Flüssigkeit schon Jodkalium enthalten, esshalb sich fragen lässt, warum das von aussen kom- ende Jodmetall eher, als das gleiche bereits in der Flüs- gkeit vorhandene Salz zersetzt werden soll. Diese Fra- en vermag ich jetzt noch nicht zu beantworten; es dürf- n jedoch die Thatsachen, von welchen in einem folgen- en Abschnitte die Rede sein wird, zur Lösung dieser emischen Räthsel Einiges beitragen. So viel ist jeden- lls jetzt schon sicher, dass das bei der Einwirkung des ods auf Kalilösung entstehende eminent oxydirende Salz alihypojodit) bei den erwähnten so paradox erscheinen- en Reactionen die Hauptrolle spielt.

Kommen wir nun auf das Verhalten des Jods zum ässrigen Ammoniak zurück, das, wie wir gesehen haben, emjenigen des gleichen Stoffes zum gelösten Kali durch- us gleicht. Wenn es daher ein Kalihypojodit giebt, so steht auch ein ihm entsprechendes Ammoniaksalz, wel- es in Jodammonium und ein Jodat sich umzusetzen rmag, in Folge dessen es sein Bleichvermögen u. s. w. nbüsst. Wie bereits erwähnt, wirkt auf das frisch aus dwasser und Ammoniak bereitete Gemisch zugefügtes

Wasserstoffsuperoxyd augenbli
noch sichtlicher Entbindung vo
Reaction augenfälliger zu mac
ter, durch Jod tief gefärbter Jo
riges Ammoniak, dass sie n
Es wird die von dem entstand
gelb gefärbte Flüssigkeit ein s
auch alle die Eigenschaften de
Jodwassers in einem ausgez
Beim Vermischen derselben m
sofort eine stürmische Entbind
welche eine augenblickliche
u. s. w. zur Folge hat. Die h
Flüssigkeit, für sich allein ge
wirksam, bläut denselben bei
säure auf das Tiefste, was de
heit von Jodmetall und Jodat
keit des Verhaltens des Jods
ist somit auch in dieser Bezi
an dem Bestehen eines unterj
kaum gezweifelt werden dürfte
haupt angenommen werden kö
treffen des Chlors, Broms und
lischen Lösung Chlormetall u.
entstehen, und die Chlorate
setzung der Hypochlorite u. s.
also immer secundäre Bildung

Schliesslich will ich noch
nem Dafürhalten die Entstehun
stoffs mit der Bildung des u
oxyds zusammenhängt, in de
fulminirende Verbindung aus
nannten Salzes hervorgeht. Nin
Jodstickstoff sei $NJ_2 + NH_3$,
$NJ_3, NH_3 + NH_3 + 6HO$ umset
Einwirkung des Jods auf w
auch Jodat bildet und wir di
Hypojodit entstanden betracht
men, dass Letzteres eine d

die eben erwähnte und diejenige, bei welcher aus $3NH_4O, JO$ ein Aequivalent NH_4O, JO_5 und 2 Aeq. NH_4J enstünden. Den Grund, wesshalb das genannte unterjodigsaure Salz zum Theil auf die eine, zum Theil auf die andere Weise sich umsetzt, wüsste ich freilich nicht anzugeben; indessen giebt es in der Chemie eine Menge Umsetzungsfälle ähnlicher Art, worüber man auch noch keine Erklärung zu geben vermag.

II.
Ueber das Vermögen des Jodkaliums, freies Jod gegen die Einwirkung freien Kalis zu schützen.

Man sollte glauben, dass gleiche Mengen in Wasser gelösten Jods auch gleiche Mengen Kalis zur Entfärbung erforderten, ob die Jodlösung rein, ob mit Stärkekleister oder Jodkalium versetzt sei; nachstehende Angaben werden jedoch zeigen, dass die Sache anders sich verhalte. Vor der Beschreibung meiner dessfallsigen Versuche will ich bemerken, dass die dabei angewendete Jodlösung mit Jod gesättigtes Wasser war, der Kleister 1 p.C. Stärke und die Kalilösung 10 p.C. KO enthielt. Ein Tropfen Kalilösung zu 10 Grm. des gelbbraunen Jodwassers gesetzt, entfärbt diese Flüssigkeit nicht nur vollständig, sondern macht sie auch alkalisch reagirend. 10 Grm. der Jodlösung mit der gleichen Menge Kleister versetzt, liefert ein bis zur Undurchsichtigkeit tief gebläutes Gemisch, welches zu seiner vollständigen Entfärbnng vier Tropfen unserer Kalilösung erheischt. Ein Gemisch von 10 Grm. Jodwasser und eben so viel Kleister, dem ein Decigramm Jodkalium beigefügt worden, braucht zu seiner Entbläu- 40 Tropfen Kalilösung, das gleiche Gemisch mit fünf Decigrammen Jodkalium 80, das mit einem Gramm dieses Salzes versetzte 130 Tropfen und das hiervon 2 Grm. enthaltende Gemisch nicht weniger als 160 Tropfen der besagten Kalilösung, um vollständig entfärbt zu werden. Diese Thatsachen zeigen, dass schon der Kleister, noch mehr aber das Jodkalium einen Einfluss auf das Verhalten des Jods gegen freies Kali ausübt, welcher darin besteht,

dass Ersteres innerhalb gewisser Grenzen gegen
wirkung des Alkalis geschützt wird.

Eine andere Reihe nicht minder auffallend
sachen, die aber mit den eben erwähnten eng zu
hängen, ist folgende. Ein aus 10 Grm. Jodwa
eben so viel Kleister bestehendes Gemisch, welch
vier Tropfen Kalilösung vollständig entfärbt word
sich beim Zufügen von Jodkalium wieder auf da
und, entfärbt man nun das Gemisch abermals
Kalilösung, so ist hiervon um so mehr nothwe
grösser die Menge des zugefügten Jodsalzes.
z. B. in das Gemisch ein Decigramm Jodkalium e
so sind zur vollständigen Wiederentbläuung 40
Kalilösung, bei einem Salzgehalt von 5 Decigrm
einem Gehalte von einem Gramm 130, und bei e
2 Grm. 160 Tropfen erforderlich.

Entsprechende Ergebnisse werden erhalten, w
10 Grm. Jodwasser durch einen Tropfen Kalilös
färbt, ihnen verschiedene Mengen Jodkalium zug
dann mit 10 Grm. unseres verdünnten Kleisters
werden. Je grösser die Mengen des in dem Gem
haltenen Jodsalzes, um so mehr Kalilösung wird
vollständigen Entbläuung erfordert.

Noch will ich hier der Thatsache erwähnen,
wasser, mit so viel Kalilösung versetzt, dass da
sich allein den ihm zugemischten Jodkaliumklei
mehr zu bläuen vermag, diess noch thut, sobal
dieses Gemisch Kohlensäure einführt (z. B. durc
sen ausgeathmeter Luft) oder dasselbe mit koh
haltigem Wasser vermischt. Da das mittelst K
entfärbte Jodwasser, nachdem es längere Zeit g
oder erhitzt worden, diese Reaction nicht meh
bringt, so ersieht man, dass das in der besagten
keit enthaltene Kalijodat keinen Theil an der e
Bläuung hat.

Nachstehende Angaben stehen mit dem besp
Gegenstande ebenfalls im Zusammenhange. Da
lich die Hypochlorite freies Jod so leicht zu
oxydiren, so sollte man vermuthen, dass diese S

den alkalischen Jodmetallen kein Jod ausscheiden, sondern dieselben sofort in Jodate verwandeln würden. Nun lehrt aber die Erfahrung, dass beim Eintröpfeln irgend eines gelösten Hypochlorites in Jodkaliumlösung diese sich bräunt oder bei Anwesenheit von Kleister gebläut wird, um bei weiterem Zufügen von Hypochloritlösung sich wieder zu entfärben. Ob die besagte Reaction überhaupt, und in welchem Grade sie stattfinde, hängt gänzlich von dem Verhältniss ab, in welchem bei dem Versuche die Mengen der auf einander wirkenden Salze angewendet werden, so dass nur bei vorwaltendem Jodkalium freies Jod zum Vorschein kommt. Selbstverständlich kann die Ausscheidung dieses Körpers nicht stattfinden ohne gleichzeitige Bildung von Kali. Noch auffallender ist die Thatsache, dass selbst kalihaltige Jodkaliumlösung durch Hypochlorit noch gebräunt oder bei Anwesenheit von Kleister aufs Tiefste gebläut wird, was offenbar mit dem vorhin erwähnten Umstande zusammenhängt, dass bei Anwesenheit von Jodkalium freies Jod und Kali neben einander bestehen können. Kaum ist nöthig zu bemerken, dass die Hypobromite wie die unterchlorigsauren Salze sich verhalten, und was nun die Hypojodite betrifft, so könnte es wohl sein, ja ich halte diess für wahrscheinlich, dass sie bei Anwesenheit einer merklichen Menge Jodkaliums einen Theil dieses Salzes zersetzen unter Ausscheidung von Jod und Bildung von Kali, indem sie selbst zu Jodmetallen reducirt werden.

Was nun den Schutz betrifft, welchen den erwähnten Versuchen gemäss das Jodkalium dem Jod gegen das Kali zu gewähren scheint, so könnte möglicher Weise derselbe darauf beruhen, dass das Jod mit dem genannten Salze eine Art chemischer Verbindung einginge, in welchem Zustande es zwar noch den Stärkekleister zu bläuen vermöchte, aber nicht mehr so leicht als das völlig freie Jod auf das Kali einwirkte.

Ich will jedoch offen gestehen, dass mir die in Rede stehenden Reactionen noch so räthselhaft erscheinen, dass ich nicht wage, über deren Ursache irgend welche Ansicht zu äussern. Sie beweisen jedenfalls, dass sie auf Vor-

gängen beruhen, welche der Kenntniss der Chemiker bis jetzt entgangen sind, wesshalb es am Orte ist, auf dieselben aufmerksam zu machen, um so eher, als sie auch alle Beachtung des Analytikers verdienen.

Kaum brauche ich noch zu bemerken, dass die Ausscheidung von Jod aus Jodkalium oder die Bläuung des Jodkaliumkleisters, durch ozonisirten Sauerstoff bewerkstelligt, mit den oben erwähnten Thatsachen aufs Engste zusammenhängt, welche Reaction bei der Annahme auffallen musste, dass Jod und Kali als solche nicht neben einander zu bestehen vermögen. Wirken kleine Mengen Ozon auf verhältnissmässig grosse Quantitäten Jodkalium, wie diess in der Wirklichkeit immer der Fall ist, so kann allerdings Jod frei und zu gleicher Zeit Kali gebildet werden; bei hinreichend langer Einwirkung des Ozons auf Jodkalium entsteht jedoch Kalijodat, wie auch dieses Salz durch Hypochlorite u. s. w. erzeugt werden kann.

III.
Ueber das Verhalten der Superoxyde des Wasserstoffs und Baryums zum Jod und Jodstickstoff.

Von der Vorstellung der älteren Chemiker geleitet, welcher gemäss die sogenannten einfachen Salzbildner sauerstoffhaltige Körper sind, wie auch von der Annahme ausgehend, dass es zwei entgegengesetzt thätige und desshalb gegenseitig sich aufhebende Zustände des freien und gebundenen Sauerstoffs gebe, und endlich unter der Voraussetzung, dass das Jod eine $\ominus$-, das Wasserstoffsuperoxyd oder dasjenige des Baryums eine $\oplus$-haltige Verbindung sei, habe ich mit diesen Substanzen eine Reihe von Versuchen angestellt, deren Ergebnisse im Nachstehenden mitgetheilt sind.

Meines Wissens nimmt man an, dass Jod und Wasserstoffsuperoxyd sich gleichgültig zu einander verhalten: dem ist aber nicht so, wie aus folgenden Angaben erhellen wird. Wässrige Jodlösung mit einer gehörigen Menge Wasstoffsuperoxyd vermischt, entfärbt sich sofort auf das Vollständigste, und concentrirt man dieses Gemisch durch

Abdampfen, so röthet es deutlich das Lakmuspapier, fällt aus einer Lösung des salpetersauren Quecksilberoxyduls das Jodür dieses Metalls noch in erkennbarer Menge und vermag für sich allein den Stärkekleister nicht mehr zu bläuen, diess aber wohl unter Mithülfe von Chlorwasser u. s. w. zu thun.

Uebergiesst man fein zertheiltes Jod mit Wasserstoffsuperoxyd, so treten an jenem Körper kleine aber noch bemerkbare Gasbläschen auf und färbt sich die Flüssigkeit allmählich gelbbraun, welche, durch Kochen entfärbt, ebenfalls alle Reactionen der Jodwasserstoffsäure noch deutlich hervorbringt. Die unter den erwähnten Umständen stattfindende Bildung dieser Säure muss schon desshalb auffallend erscheinen, weil bekanntlich HJ und HO_2 unter Jodausscheidung sich gegenseitig zersetzen. Meinen Erfahrungen gemäss findet diess jedoch nicht mehr statt, falls beide Verbindungen stark mit Wasser verdünnt sind, welcher Umstand es möglich macht, dass Jodwasserstoff neben Wasserstoffsuperoxyd sich bilde.

Da das Jod bei gewöhnlicher Temperatur gegen HO sich gleichgültig verhält, so muss man nach den heutigen Lehren der Chemie annehmen, dass in den erwähnten Fällen die Jodwasserstoffsäure auf Kosten des H von HO_2 gebildet werde. Warum aber dieser Verbindung eher als dem Wasser durch das Jod Wasserstoff entzogen werden soll, dürfte der herrschenden Theorie zu erklären etwas schwer fallen; ich wenigstens wüsste hierfür keinen triftigen Grund anzugeben.

Führt man in kali-, natron- oder ammoniakhaltiges Wasserstoffsuperoxyd fein zertheiltes Jod ein, so erfolgt augenblicklich eine stürmische Entwickelung gewöhnlichen Sauerstoffgases und wird auch sofort eine durchaus farb- und geruchlose Flüssigkeit erhalten, welche nicht die geringste Bleichkraft besitzt, d. h. keine Spur des von mir angenommenen Hypojodites enthält und daher für sich allein weder den reinen noch jodkaliumhaltigen Stärkekleister zu bläuen vermag, Reactionen welche früheren Angaben gemäss (siehe die voranstehende Mittheilung) die mit Jod versetzte wässrige Kalilösung u. s. w. in so

augenfälliger Weise hervorbringt. Selbstverständ das in wässrigem Jodkalium oder Weingeist g ein gleiches Verhalten gegen kalihaltiges W superoxyd: stürmische Entbindung gewöhnlich stoffgases u. s. w.

Es fragt sich nun, ob unter diesen Umständ dem Jodkalium auch Kalijodat entstehe. Wie r einsieht, ist es einfache Folge der oben erwä nahmen, dass bei der Einwirkung des Kalis u. Jod keine Jodsäure, d. h. kein Jodat gebildet w überall da, wo jene Materien im gelösten Zustan mentreffen, hinreichende Mengen von Wasserstoff vorhanden sind. Obgleich aus leicht ersichtliche die strenge Erfüllung dieser Bedingung kaum m so kann ihr doch nahezu dadurch genügt wer man je auf einmal verhältnissmässig nur klein gelösten Jods zu viel kalihaltigem Wasserstoff bringt. Werden z. B. tropfenweise 5 Grm. einer Lösung von 2 p.C. Jod- und 4 p.C. Jodkalium 30 Grm. kalihaltigen Wasserstoffsuperoxyds ver wird unter Sauerstoffentwickelung eine farblos keit erhalten, welche, nachdem sie erst (zum I Zersetzung des noch vorhandenen HO_2) einig lang aufgekocht und dann abgekühlt worden, m Kleister versetzt, bei Zusatz verdünnter Schwefe eine schwach violette Färbung annimmt und bei heit von Stärke farblos erscheint. Dass durch Cl u. s. w. aus der gleichen Flüssigkeit reichlichst geschieden wird, bedarf kaum der ausdrückl wähnung. Wird die erwähnte Jodlösung durc wässriges Kali u. s. w. entfärbt und das erhalten ebenfalls aufgekocht, so erhält man eine Flüssi welcher verdünnte Schwefelsäure reichlichst Jod

Aus diesen Thatsachen erhellt zur Genüge, An- oder Abwesenheit des Wasserstoffsuperoxyd Erfolg der Einwirkung des Jods auf Kali, Natro einen entscheidenden Einfluss ausübt, so dass si kein Jodat bildet, falls eine hinreichende Menge vorhanden ist. Man könnte vielleicht geneigt se

Thatsche durch die Annahme zu erklären, dass im ersten Augenblick der Reaction des Jods auf das Kali u. s. w. Jodkalium und Kalihypojodit entstehe, letzteres Salz aber durch das vorhandene Wasserstoffsuperoxyd unter Entbindung gewöhnlichen Sauerstoffgases sofort wieder zu Jodmetall reducirt werde. Mich will jedoch bedünken, dass diess ein wenig wahrscheinlicher Vorgang sei; denn warum sollte der zur Bildung der unterjodigen Säure erforderliche Sauerstoff, woher derselbe auch immer kommen mag, erst zu Jod treten, um sofort wieder von diesem Stoffe durch HO_2 abgetrennt und entbunden zu werden. Da obigen Angaben gemäss die Hypojodite wie die unterchlorigsauren Salze durch Wasserstoffsuperoxyd augenblicklich zersetzt werden, so scheint es mir eine chemische Unmöglichkeit zu sein, dass ein unterjodigsaures Salz neben HO_2 entstehe. Ist aber die Annahme der Bildung eines solchen Salzes unter diesen Umständen unzulässig, so kann die heutige Theorie nicht umhin, das Kali u. s. w. durch das Wasserstoffsuperoxyd reducirt werden und dessen Metall mit Jod sich verbinden zu lassen, eine Annahme, deren Richtigkeit ich stark bezweifle.

Betrachtet man dagegen mit den älteren Chemikern das Jod als eine sauerstoffhaltige Verbindung und nimmt man an, dass ein Theil ihres O-Gehaltes im negativ-activen Zustande sich befinde, so erklärt sich der Vorgang einfach so: Durch das ⊕ des Wasserstoffsuperoxyds wird das ⊖ dem Jod entzogen, indem sich beide Sauerstoffmodificationen zu O ausgleichen und so verändert aus ihren respectiven Verbindungen austreten. Das Jod selbst wird dadurch zu einem Oxyde reducirt, welches mit dem vorhandenen Kali u. s. w. sich verbindend, dasjenige bildet, was die heutige Theorie für Jodkalium u. s. w. ansieht und dem salzsauren Kali der älteren Chemiker analog ist. Die gegenseitige Desoxydation des Wasserstoffsuperoxydes und Jodes wird durch die Anwesenheit alkalischer Oxyde aus ähnlichen Gründen begünstiget, wesshalb z. B. die Superoxyde des Wasserstoffes und Mangans bei Gegenwart kräftiger Säuren: der Schwefelsäure u. s. w. einander so lebhaft zersetzen. In dem einen Falle wird

durch den Verlust des ⊖ ein saures, im andern ein b
sches Oxyd erzeugt, wesshalb im ersteren Falle die
wesenheit stark basischer Oxyde und im zweiten F
diejenige kräftiger Säuren den Vorgang gegenseitiger D
oxydation beschleunigt. Mag es sich aber mit der R
tigkeit dieser Annahme verhalten, wie da will, so viel
gewiss, dass sie zur Ermittelung von Thatsachen gef
haben, welche unabhängig von ihrem hypothetischen
sprung für die theoretische Chemie nicht onhe Bedeut
sind, und zu deren Auffindung die heutigen Vorstellun
über die Natur des Jods kaum geleitet haben dürften.

Das Baryumsuperoxyd für BaO + ⊕ nehmend, mu
ich erwarten, dass unter geeigneten Umständen dass
mit Jod in Jodbaryum und gewöhnliches Sauerstof
sich umsetzen werde, ohne dass gleichzeitig sich J
bilde, und so verhält sich auch die Sache. Führt
fein zertheiltes Jod in Baryumsuperoxyd ein, das frei
Baryt und in Wasser zertheilt ist, so verschwindet
selbe rasch unter lebhafter Entbindung gewöhnlic
Sauerstoffgases und Bildung von Jodbaryum, welches
Jodat enthält, wie daraus hervorgeht, dass die reine
dünnte Salpeter- oder Salzsäure aus der unter den erw
ten Umständen erhaltenen Salzlösung kein Jod aussc
det, was bei Anwesenheit von Jodat geschehen mü
Enthält das angewendete Superoxyd noch Baryt, so bi
sich um so mehr von dem letztgenannten Salze, je grö
die Menge des vorhandenen BaO ist. Dass man
1 Aeq. Jod und 1 Aeq. BaO_2 1 Aeq. Jodbaryum
2 Aeq. Sauerstoff erhält, ist kaum nöthig ausdrücklich
bemerken.

Wenn nun die erwähnten Thatsachen einfache C
sequenzen meiner Ansicht über die Natur des Jods
Baryumsuperoxyds sind, so sehe ich vom Standpunkt
herrschenden Theorie nicht ein, warum nicht eher 3 A
Jod mit 3 Aeq. Baryumsuperoxyd in 2 Aeq. Jodbar
und 1 Aeq. Barytjodat sich umsetzen, und eben so we
begreife ich, wesshalb das Jod nicht eben so gut aus
1 Aeq. Sauerstoff austreiben soll, als es 2 Aeq. die
Elementes (gemäss der heutigen Theorie) aus BaO_2 a

scheiden vermag. Man sollte doch wohl meinen, eine einfache Arbeit sei leichter als die doppelte zu verrichten, d. h. die zweifache Menge Sauerstoffs aus einer Verbindung abzutrennen müsste schwieriger sein, als nur die einfache auszuscheiden. Die Verschiedenheit des Verhaltens zwischen Baryt und Baryumsuperoxyd zum Jod durch die sogenannte prädisponirende Verwandtschaft, d. h. durch die Basicität von BaO erklären zu wollen, dürfte nicht viel besagen.

Noch habe ich einer hierher gehörigen Thatsache zu erwähnen, welche sich auf das Verhalten des sogenannten Jodstickstoffs zum Wasserstoffsuperoxyd bezieht und interessant genug ist, um mitgetheilt zu werden,

Setzt man die wohl ausgewaschene fulminirende Substanz mit wässrigem HO_2 in Berührung, so tritt augenblicklich eine stürmische Gasentwickelung ein, verschwindet bei genugsamem Wasserstoffsuperoxyd rasch der Jodstickstoff und wird eine gelbbraune Flüssigkeit erhalten, welche den Stärkekleister auf das Tiefste bläut und durch Erhitzung entfärbt, das Lakmuspapier röthet, aus gelöstem salpetersauren Quecksilberoxydul das Jodür dieses Metalles fällt, beim Zufügen von Chlorwasser sich bräunt oder bei Anwesenheit von Kleister auf das Tiefste gebläut wird, mit letzterem vermischt bei Zusatz verdünnter Schwefelsäure nur äusserst schwach violett sich färbt und mit kaustischem Kali zusammengebracht Ammoniak entbindet.

Das bei dem erwähnten Vorgang entbundene geruchlose Gas entzündet sofort einen glimmenden Spahn und wird von kalihaltiger Pyrogallussäurelösung rasch verschluckt unter Zurücklassung eines kleinen Restes von Luft, in welcher ein brennendes Hölzchen augenblicklich erlischt.

Aus diesen Thatsachen erhellt, dass das bei der Einwirkung des Wasserstoffsuperoxyds auf den Jodstickstoff sich entbindende Gas dem grössten Theile nach gewöhnlicher Sauerstoff ist, gemengt mit kleinen Mengen einer Luftart, welche sich wie Stickgas verhält, und ergiebt sich des Ferneren, dass Jodwasserstoffsäure nebst Jodammo-

nium und einer Spur von Jods
frei wird, welches sich in der
Von der Annahme ausgel
Jodstickstoff eine Verbindung
stoff mit Ammoniak sei, wird
renden Substanz zum Wassers
lich. Es ist oben erwähnt wo
bringen ammoniakhaltigen Wa
eine stürmische Entbindung
unter Bildung von Jodammoni
schon kleine Mengen von J
Man kann sich desshalb nicht
stoffsuperoxyd auf den NH_3-hal
als auf das reine Jod einwirkt,
begreift, dass unter diesen Ums
einiger Jodwasserstoffsäure s
Stickgas und Jod frei werden.
das Verhalten des Wasserstoffs
zu einer eben so genauen als
fulminirenden Verbindung ben

IV.

Ueber das Verhalten des Jod
reinem Wasser bei hö

Seit lange gilt es als Th
Jodstärke durch Erhitzung farl
kühlung sich wieder zu blä
suchte aber unlängst der Paris
dem nicht so sei und die h
durch die Hitze bewerkstelligt
herrühre. Dass der französis
habe, wird aus nachstehender
hellen. Beim Vermischen gleich
Jodwassers und stark verdünn
Flüssigkeiten auf 100° erwärmt,
ein und erscheint das Gemisc
selbe nicht abgekühlt wird. Gi
auf 100° erhitztes Becherglas, s

sigkeit ihre bräunliche Färbung bei, während sie, in ein kaltes grösseres Gefäss gegossen, sich augenblicklich auf das Tiefste bläut. Erhitzt man umgekehrt ein kaltes und somit tiefblaues Gemisch von Jodwasser und Kleister, so wird dasselbe bei einer dem Siedepunkte des Wassers nahen Temperatur entbläut, nun durch seine ganze Masse hindurch eine bräunliche Färbung zeigend, was die Anwesenheit des Jods in der Flüssigkeit augenfällig genug darthut. Versteht sich von selbst, dass bei seiner Abkühlung das Gemisch wieder blau wird, und zwar eben so gut oben als unten.

Diese Thatsachen reichen schon vollkommen hin, die Irrigkeit der Behauptung des Herrn Baudrimont darzuthun; ich will aber denselben noch einige weitere beifügen, die eben so schlagend die Richtigkeit der bisherigen Annahme der Chemiker beweisen.

20 Grm. der zu den erwähnten Versuchen angewendeten wässrigen Jodlösung, in einem offenen Probegläschen in siedendes Wasser gestellt, erforderten volle zwei Stunden, bis sie gänzlich entfärbt waren und den kalten Kleister nicht mehr zu bläuen vermochten, woraus erhellt dass das Jod gar nicht so schnell, wie der französische Chemiker glaubt, aus dem Wasser verdampft. Nun lehrt aber der Versuch, dass kleinere Mengen solchen durch Kleister aufs Tiefste gebläuten Jodwassers schon in weniger als einer Minute durch Erwärmung entbläut werden können, in welcher kurzen Zeit offenbar nur ein äusserst kleiner Bruchtheil des vorhandenen Jods verdampft.

Schon oft hat man die Frage aufgeworfen, ob die blaue Jodstärke eine chemische Verbindung oder ein blosses Gemenge sei; da es aber zwischen beiden einen scharfen Unterschied nicht giebt, so ist dieselbe auch immer in entgegengesetztem Sinne beantwortet worden. Was mich betrifft, so halte ich die fragliche Materie eher für eine chemische Verbindung als für ein Gemenge, und zwar einfach desshalb, weil es mir unwahrscheinlich vorkommt, dass Jod und Stärke durch blosse Mengung eine Färbung annehmen könnten, so stark abweichend von der Mischfarbe, welche sie zeigen müssten, falls sie nur me-

chanisch vereinigt wären. Wenn wir z. B. beim Zusam menreiben des Quecksilbers mit Jod anstatt einer grau schwarzen eine rothe Materie erhalten, so schliessen wi schon aus diesem optischen Verhalten, dass jene Körpe chemisch verbunden seien, und so in hundert andere Fällen. Nimmt man nun innigere und lockere chemisch Verbindungen an, wie diess in Wirklichkeit geschieht, s sehe ich nicht ein, warum die Jodstärke nicht von letzte rer Art sein sollte; zerfallen doch manche Substanzen die unbestritten als chemische Verbindungen gelten, ebe so leicht, als das Jod von der Stärke sich abtrennt. Ma denke nur an die Leichtigkeit, mit welcher einige Salz ihr Krystallwasser verlieren. Die Entfärbung der wässr gen Jodstärke, durch Erwärmung bewerkstelligt, dürft desshalb einfach darauf beruhen, dass bei einer gewisse Temperatur Stärke und Jod von einander sich trenne und dann ein blosses Gemenge bilden, welches in de Kälte wieder zu einem chemischen Gemisch wird un desshalb seine blaue Färbung wieder annimmt.

Erhält man in einem Wasserbade ein Gemisch wäss riger Jodlösung und verdünnten Kleisters in einem ver schlossenen Gefäss stundenlang auf einer Temperatur von 100°, so verliert es die Eigenschaft, bei seiner Abkühlung sich wieder zu bläuen und reagirt schwach sauer. Versetzt mit verdünnter Schwefelsäure und einigen Tropfen einer alkalischen Nitritlösung, färbt sich dasselbe tiefblau, wie das reine Gemisch auch noch erkennbare Menge Quecksilberjodürs aus gelöstem salpetersauren Quecksilberoxydul fällt. Diese Reactionen lassen nicht daran zweifeln, dass sie von Jodwasserstoffsäure herrühren und berichtigen die Annahme Duroy's, welcher gemäss es ein farbloses Stärkejodür geben soll.

Lässt man wässrige Jodlösung, in engen Röhren eingeschlossen, einige Stunden lang in kochendem Wasser verweilen, so wird sie farblos und hat die Fähigkeit verloren, für sich allein den Stärkekleister zu bläuen, reagirt schwach sauer und fällt aus gelöstem salpetersauren Quecksilberoxydul gelbgrünes Quecksilberjodür. Den Stärkekleister bläut sie auf das Stärkste beim Zufügen verdünn-

ter Schwefelsäure u. s. w., auch bringt Chlorwasser die gleiche Färbung hervor. Die Thatsache, dass die durch Erhitzung entfärbte wässrige Jodlösung für sich allein den Stärkekleister nicht mehr bläut, diess aber bei Anwesenheit verdünnter Schwefelsäure thut, beweist, dass in der Flüssigkeit kein freies Jod, wohl aber eine Materie enthalten ist, welche unter den erwähnten Umständen jenen Körper auszuscheiden vermag. Jod und Wasser können aber keine anderen Verbindungen bilden, als Jodwasserstoffsäure und Jodsäure. Wie sollen aber diese Säuren sich erzeugen können, da dieselben so leicht in Wasser und Jod sich umsetzen? Nach meinen Erfahrungen thun sie diess nur, wenn ihre wässrigen Lösungen in einem gehörigen Concentrationsgrade zusammengebracht werden, nicht aber bei sehr starker Verdünnung, in welchem Zustande sie nicht im Mindesten zersetzend auf einander einwirken und desshalb auch nicht den Kleister zu bläuen vermögen. Ein solches Gemisch beider Säuren thut diess jedoch augenblicklich, wenn dasselbe selbst durch stark verdünnte Schwefelsäure, Salzsäure u. s. w. angesäuert wird*). Da sich nun ein solches Gemisch genau so verhält, wie das durch längere Erhitzung entfärbte Jodwasser, so ist nicht daran zu zweifeln, dass letzteres kleine Mengen von Jodwasserstoffsäure und Jodsäure enthalte und somit, dass schon bei 100° Jod und Wasser in beide Säuren umgesetzt werden. Dass Jodwasser, längere Zeit der Einwirkung des Sonnenlichtes ausgesetzt, sich entfärbt und HJ und JO_5 gebildet werden, ist längst bekannt, und meine eigenen Versuche lassen an der Richtigkeit dieser Thatsache nicht zweifeln.

Nachträglich sei noch bemerkt, dass das mit Kleister in der Hitze entfärbte Jodwasser nur HJ und keine Jodsäure enthält, wie daraus erhellt, dass dasselbe, durch verdünnte SO_3 angesäuert, den Kleister nicht bläut, diess aber sofort beim Zufügen verdünnter Jodsäurelösung thut. Der Sauerstoff des Wassers, welcher in Folge dieser

*) Warum die stark verdünnte SO_3 die Jodsäure bestimmt, oxydirend auf den Jodwasserstoff einzuwirken, weiss ich nicht zu sagen.

Bildung von HJ frei wird, muss also in einem kle
Theil der vorhandenen Stärke durch Oxydation ir
eine chemische Veränderung bewerkstelligen.

V.

Ueber das Verhalten des Weingeistaldehyds zu Sauerstoff.

In der Leichtigkeit, mit welcher der Weingeistald und das Bittermandelöl, scheinbar von dem gewöhnli Sauerstoff, Ersterer zu Essigsäure, Letzteres zu Be säure oxydirt wird, zeigt sich zwischen beiden Mat eine grosse Aehnlichkeit, und bekanntlich wird auch genannte Oel zu der Gruppe der Aldehyde gezählt, w sämmtlich durch ihre Oxydirbarkeit sich auszeichnen.

Der gewöhnliche Sauerstoff als solcher besitzt meiner Annahme kein oxydirendes Vermögen und immer erst, bevor er mit irgend einem Körper chen sich vergesellschaften kann, diejenige Zustandsverände erleiden, welche ich Ozonisation zu nennen pflege. das Bittermandelöl auf den Sauerstoff einen ozonisire Einfluss ausübe, d. h. bei seiner Umwandlung in Be säure ozonisirter Sauerstoff auftrete, habe ich früher gezeigt; es war daher für mich zum voraus so gu gewiss, dass der Weingeistaldehyd ähnlich dem Ben wasserstoff sich verhalten werde, und ich denke, über die Richtigkeit dieser Vermuthung die nachstehe Angaben keinen Zweifel übrig lassen. Bevor ich je die Ergebnisse meiner über diesen Gegenstand ange ten Versuche mittheile, muss ich bemerken, dass ich zu denselben verwendeten Aldehyd der Güte des H von Liebig und Dr. Seekamp verdanke, eben so Aldehydammoniak, welches ich zur Bereitung frischen dehyds benutzte, welche Substanzen eigens zum Zw meiner Versuche dargestellt wurden.

Da bekanntlich selbst der in zugeschmolzenen Röh aufbewahrte Aldehyd allmählich gewisse Veränderun erleidet, so hielt ich es für angemessen, meine Versu zunächst mit frisch bereitetem Aldehyd anzustellen, will aber jetzt schon bemerken, dass die mit dem

Liebig'schen Laboratorium dargestellten und einige Monate alten Aldehyd gewonnenen Ergebnisse vollkommen übereinstimmten mit denjenigen, welche ich mit frisch bereitetem erhalten habe.

Das empfindlichste und bequemste Reagens auf den ozonisirten Sauerstoff ist bekanntlich jodkaliumstärkehaltiges Papier, welches durch denselben gebläut wird, während es der gewöhnliche unverändert lässt, und kaum wird es der ausdrücklichen Bemerkung bedürfen, dass weder dampfförmiger noch flüssiger Aldehyd für sich allein ein solches Papier zu bläuen vermag. Lässt man in eine mit gewöhnlichem reinen Sauerstoffgas oder atmosphärischer Luft gefüllte, etwa litergrosse weisse Glasflasche einige Tropfen Aldehyd fallen oder führt man den mittelst verdünnter Schwefelsäure aus einem Gramm Aldehydammoniak frisch entbundenen Aldehyddampf in das sauerstoffhaltige Gefäss ein, und hängt man in diesem Luftgemenge einen feuchten Streifen des besagten Reagenspapieres auf, so wird derselbe rascher oder langsamer gebläut werden, je nachdem der aldehydhaltige Sauerstoff der Einwirkung eines stärkeren oder schwächeren Lichtes ausgesetzt ist. Im kräftigen unmittelbaren Sonnenlichte zur Mittagszeit erscheint das Papier schon nach einer Minute schwarzblau, während unter sonst gleichen Umständen im zerstreuten Lichte diese Färbung langsamer erfolgt. Allem Anschein nach verhalten sich Sauerstoff und Aldehyd in der Dunkelheit völlig gleichgültig gegen einander; denn in dem so beumständeten Luftgemenge kann ein feuchter Streifen Jodkaliumstärkepapier oder ein gleich beschaffenenes Stück blaues Lakmuspapier Tage lang verweilen, ohne dass jener nur im Mindesten gebläut oder dieses geröthet würde. Diese Unveränderlichkeit beider Reagenspapiere scheint mir auf das Augenscheinlichste zu zeigen, dass in der Dunkelheit weder Sauerstoff ozonisirt noch Aldehyd zu Essigsäure oxydirt wird. Warum der Aldehyd für sich allein den Sauerstoff nicht zu ozonisiren vermag und hierzu der Mithülfe des Lichtes bedarf, kann ich eben so wenig sagen, als ich weiss, worauf überhaupt die chemischen Wirkungen dieses

Agens beruhen. Kaum wird nöthig sein zu bemerkei dass in dem besonneteten aldehydhaltigen Sauerstoffgas di Bläuung des Ozonpapiers mit der Röthung des Lakmu papiers Hand in Hand geht, aus welcher Thatsache wol geschlossen werden darf, dass der Oxydation des Aldehyc die Ozonisation des Sauerstoffs vorangehe, d. h. die b sagte Oxydation nicht durch gewöhnlichen, sondern ozon sirten Sauerstoff bewerkstelligt werde.

Der mit Schwefelsäure vergesellschaftete Indigo wi durch den gewöhnlichen Sauerstoff nicht zerstört, wol aber durch den ozonisirten zu Isatin oxydirt, wie die thätige Sauerstoffmodification überhaupt chlorähnlich a die sämmtlichen organischen Farbstoffe einwirkt. Durc Indigotinctur ziemlich tief gebläute und noch feuchte P pierstreifen in kräftigst beleuchtetem und aldehydhaltige Sauerstoffgas aufgehangen, bleichen sich im Laufe ein Viertelstunde vollständigst aus, welche Thatsache eine weiteren Beweis dafür liefert, dass unter den erwähnte Umständen der gewöhnliche Sauerstoff ozonisirt werd Wie das Jodkalium und der Indigo, erleiden in dem b leuchteten und aldehydhaltigen Sauerstoff auch noch a derweitige Materien eine rasche Oxydation, zu welche namentlich einige Metalle gehören Lässt man z. B. e mit Wasser benetztes Cadmiumstäbchen von reiner Obe fläche nur wenige Minuten in stark besonnetem aldehyd haltigen Sauerstoff oder atmosphärischer Luft verweile und spült man das Metall mit einigem Wasser ab, s werden durch HS aus dieser Flüssigkeit schon bemerk liche Mengen gelben Schwefelcadmiums gefällt, woraı erhellt, dass unter diesen Umständen ein in Wasser lös liches Cadmiumsalz (Acetat) sich bildet. Ich will bemerke dass ein solches Salz um das Metall auch dann noch sic erzeugt, wenn letzteres unbefeuchtet der Einwirkung de beleuchteten Luftgemenges ausgesetzt wird, in welche Falle jedoch die Bildung des Salzes langsamer erfolg In ähnlicher Weise wird selbst das Silber von dem alde hydhaltigen Sauerstoff oxydirt, wie aus folgender Angab erhellt. Hängt man ein befeuchtetes Blech chemiscl reinen Silbers in dem besagten Gasgemenge auf, so wir

es schon nach einer Viertelstunde so verändert sein, dass dessen Oberfläche beim Uebergiessen mit wässrigem Schwefelwasserstoff merklich stark sich bräunt, welche Färbung offenbar von Schwefelsilber herrührt und beweist, dass unter den erwähnten Umständen ein Silbersalz gebildet und somit dieses Metall gleichzeitig mit dem Aldehyd oxydirt wird.

Meine früheren Versuche haben dargethan, dass eine Anzahl von Schwefelmetallen durch den ozonisirten Sauerstoff rasch in Sulfate verwandelt werden und in diesem Falle namentlich das Schwefelblei sei. Setzt man einen feuchten Streifen durch PbS stark gebräunten Papiers der Einwirkung aldehydhaltigen und kräftig besonneten Sauerstoffgases aus, so wird derselbe schon nach 15—20 Minuten vollkommen weiss erscheinen, welche Entfärbung selbstverständlich der Umänderung des gefärbten Schwefelbleis in weisses Sulfat zuzuschreiben ist. Zwar wird das schwefelbleihaltige Papier, wie ich diess zu seiner Zeit gezeigt habe, durch den besonneten Sauerstoff allein schon gebleicht, jedoch ohne alle Vergleichung langsamer als in dem aldehydhaltigen Gas. Das durch Schwefelkupfer gebräunte Papier verhält sich in gleicher Weise, mit dem Unterschiede jedoch, dass unter sonst gleichen Umständen dessen Bleichung langsamer von Statten geht.

Voranstehende Angaben zeigen zur Genüge, dass unter dem doppelten Einflusse des Weingeistaldehyds und des Sonnenlichtes der gewöhnliche Sauerstoff ozonisirt wird und von dieser Zustandsveränderung auch die Oxydation des Aldehyds bedingt ist. Vergleicht man diese Thatsachen mit den Ergebnissen, zu welchen mich meine Versuche über das Verhalten des Bittermandelöls zum gewöhnlichen Sauerstoff geführt haben, so zeigt sich zwischen denselben im Wesentlichen die vollkommenste Uebereinstimmung, und ich zweifle desshalb nicht, dass Versuche mit anderen Aldehyden ganz ähnliche Ergebnisse liefern werden.

XLVI]

Ueber einige durch die hung des Papiers h Trennungswi

Von

C. F. Schö

Um die Beschreibung der diesen Gegenstand angestellten zu machen, sei zuvörderst bem und 1" breite Streifen weissen pillaren Papiers angewendet w recht aufgehangen, an ihrem u in die Versuchsflüssigkeit so l sie einen Zoll hoch capillar be flüssigkeiten dienten verdünnt Alkalien, Säuren, Salzen, Farbst

Wirkungen auf gel

Kalilösung mit 1 *p.C. KO-Geh* capillar benetzten Feldes in C die unteren sieben Zehntel des während die drei oberen Zehnte Ein übereinstimmendes Ergebni cuma- oder geröthetem Lakmu heren benetzten Stellen dieser roth und werden nur die unter

Da der gelbe Farbstoff de mussroth gegen Kali so äusser da, wo das Papier benetzt, ni bläut erscheint, auch kein Kali dass der obere Theil des Papi benetzt ist, und somit auch, das anziehung des Papiers Wasser sigkeit vergesellschafteten Kali trennt wird.

Natronlösung mit 1 p.C. NaO-Gehalt verhält sich ähnlich der Vorigen, doch werden 8½ Theile des benetzten Feldes durch Curcumatinctur gebräunt und bleiben nur die oberen anderthalb Theile gelb.

Lithionlösung mit 1 p.C. LiO-Gehalt wie Natronlösung.

Gesättigte Barytlösung. Nur die drei unteren Zehntel des benetzten Feldes werden durch Curcumatinctur gebräunt und färben sich die übrigen sieben Zehntel rein gelb.

Gesättigte Strontian- und Kalklösungen. Kaum der unterste zehnte Theil des benetzten Feldes bräunt sich in Curcumatinctur und werden volle neun Zehntel rein gelb gefärbt.

Wirkungen auf gelöste Säuren.

Schwefelsäurelösung mit 1 p.C. SO_3-Gehalt. Die unteren acht Zehntel des benetzten Feldes färben die mittelst eines Pinselchen aufgetragene blaue Lakmustinctur roth, während das obere Fünftel keine Wirkung auf dasselbe hervorbringt. Bei Anwendung eines blauen Lakmusstreifens erhält man ein gleiches Ergebniss: das obere Fünftel des benetzten Feldes erscheint blau, der Rest roth.

Oxalsäurelösung mit 1 p.C. Säuregehalt. Die unteren sieben Zehntel des benetztes Feldes röthen die aufgetragene blaue Lakmustinctur, die drei oberen lassen dieselbe unverändert.

Citronen- und Weinsäurelösung mit 1 p.C. Säuregehalt, wie Schwefelsäure.

Gallusgerbsäurelösung mit 1 p.C. Säuregehalt. Eingetaucht in eine verdünnte Eisenoxydsalzlösung, färben sich nur die drei unteren Zehntel des benetzten Feldes schwarzblau und bleiben die oberen sieben Zehntel farblos. Aehnlich verhalten sich die wässrigen Lösungen der Gallus- und Pyrogallussäure. Was die Letztere betrifft, so stelle ich mit ihr den Versuch auf zweierlei Weise an, entweder so, dass das von ihr capillar benetzte Feld erst in Kalilösung getaucht und dann der Einwirkung des atmosphärischen Sauerstoffs ausgesetzt wird, wobei nur das untere Drittel des Feldes sich schwarzbraun färbt und die oberen zwei

Drittel farblos bleiben; oder dass das benetzte Fel(eine Ozonatmosphäre eingeführt wird, in welchem I nur der untere Theil gefärbt wird, während der o farblos bleibt.

Wirkungen auf gelöste Salze.

Eisenoxydsalzlösung mit 1 *p.C. Salzgehalt.* Ich wen bei meinen Versuchen gewöhnlich das salzsaure Ei oxyd an, will aber bemerken, dass auch die übrigen lichen Eisenoxydsalze ein gleiches Verhalten zeigen. I Eintauchen des benetzten Feldes in Gallusgerbsäure- Kaliumeisencyanürlösung färbt sich nur die untere H blauschwarz oder blau und bleibt die obere farblos.

Bleinitratlösung mit 1 *p.C. Salzgehalt.* Beim Einfü des benetzten Feldes in Schwefelwasserstoffgas brä sich nur die unteren drei Fünftel, während die ob zwei völlig farblos bleiben.

Silbernitratlösung mit 1 *p.C. Salzgehalt.* Sieben Zel des benetzten Feldes färben sich in HS braun, die oberen Zehntel bleiben farblos.

Kupfervitriollösung mit 1 *p.C. Salzgehalt* verhält nahezu wie die Silberlösung.

Kadmiumnitratlösung mit 1 *p.C. Salzgehalt.* Untere H des benetzten Feldes in HS gelb gefärbt, obere H farblos.

Brechweinsteinlösung mit 1 *p.C. Salzgehalt* macht eine nahme, da in Schwefelwasserstoffgas das ganze ben(Feld gelb wird.

Verdünnte Lösung des unterchlorigsauren Kalks. Nur unteren vier Fünftel des benetzten Feldes bläuen den getragenen verdünnten Jodkaliumkleister, während oberste Fünftel denselben ungefärbt lässt.

Jodkaliumlösung mit 1 *p. C. Salzgehalt.* Jodkalium Wasser wandern nahezu gleich schnell durch das Pap es eilt jedoch letzteres um ein Weniges voraus, wie da erhellt, dass beim Einführen des benetzten Feldes in (nisirte Luft das oberste Zwanzigstel farblos bleibt, währ der Rest sofort gebräunt wird.

Kalihaltige Jodkaliumlösung mit 2 p.C. KJ und 1 p.C. KO-Gehalt. Ein mit dieser Lösung durch Eintauchen getränkter Papierstreifen wird in ozonisirter Luft an keiner Stelle gebräunt, lässt man aber in der oben angegebenen Weise einen Papierstreifen über der besagten Flüssigkeit so lange hängen, bis sie auf capillarem Weg einen halben Zoll im Papier aufgestiegen ist, so wird beim Einführen des benetzten Feldes in ozonisirte Luft nur ungefähr die untere Hälfte desselben farblos bleiben, während die obere Hälfte sich augenblicklich bräunt; es erscheint jedoch auch in diesem Falle ganz zu oberst ein schmaler benetzter Streifen, welcher völlig farblos ist. Dieser Versuch zeigt, dass das Kali, Jodkalium und Wasser ungleich schnell das Papier capillar durchdringen: das Wasser eilt voraus, das Jodkalium folgt und dem Salze rückt das Kali nach.

Jodhaltige Jodkaliumlösung. Lässt man auf capillarem Wege in einen Papierstreifen zollhoch eine Lösung dringen, welche ½ p.C. Jodkalium enthält und durch Jod braunroth gefärbt ist, so werden die vollen zwei oberen Drittel des benetzten Feldes farblos erscheinen und nur das untere Drittel gebräunt sein. Führt man das so beschaffene Papier in ozonisirte Luft ein, so bräunt sich natürlich auch sofort der weisse Theil des Feldes, jedoch mit Ausnahme der obersten Stelle, welche farblos bleibt. Man sieht hieraus, dass auch in diesem Falle die drei in der Versuchsflüssigkeit vorhandenen Materien mit verschiedener Geschwindigkeit durch das capillare Papier sich verbreiten und eben dadurch von einander theilweise getrennt werden.

Wirkungen auf gelöste Farbstoffe.

Indigolösung. Lässt man über Wasser, durch Indigotinctur so tief gefärbt, dass weisses darin eingetauchtes Papier noch ziemlich stark gebläut wird, einen Papierstreifen so lange hängen, bis dieser einen Zoll hoch capillar benetzt ist, so erscheint die untere Hälfte des benetzten Feldes gebläut, die obere Hälfte völlig farblos. Da die gewöhnliche Indigolösung immer freie Schwefelsäure enthält, so kann auch der farblose Theil unseres

benetzten Feldes nicht gleichartig befeuchtet sein. Untersucht man denselben von oben nach unten, indem man ihn mittelst eines in blaue Lakmustinctur gemachten Pinselchens bestreicht, so zeigt sich, dass die obersten zwei Fünftel den Farbstoff unverändert lassen, während die drei unteren Fünftel ihn röthen.

Hämatoxylinlösung. Das von einer frisch bereiteten und beinahe farblosen wässrigen Lösung dieses Chromogenes benetzte und ebenfalls farblos erscheinende Feld in Ammoniakgas oder verdünnte Kalilösung eingeführt wird nur zu einem Drittel gebläut, während die zwei oberen Drittel vollkommen farblos bleiben. Wendet man den braunen Absud des Blauholzes zum Versuch an, so wird nur etwa ein Fünftel des benetzten Feldes gefärbt und sind die oberen vier Fünftel weiss. In Ammoniakgas färbt sich das untere Viertel der farblos gebliebenen Abtheilung des benetzten Feldes noch ziemlich stark violett, was beweist, dass sich dort noch das farblose Chromogen des Blauholzes befindet, welches dem schon veränderten oder oxydirten Farbstoff vorauseilt.

Fernambukabsud. Das von dieser Farbstofflösung benetzte Feld, in Ammoniakgas eingeführt, wird nur dem kleinsten Theile nach geröthet, indem die oberen neun Zehntel farblos bleiben.

Lakmustinctur. Der in dieser Lösung enthaltene Farbstoff wandert beinahe eben so schnell durch das Papier, als das Wasser; das obere Zwölftel des benetzten Feldes erscheint jedoch anstatt blau licht violett gefärbt, was ein Vorauseilen des Wassers anzudeuten scheint.

Wesentlich anders verhält sich die durch Salzsäure u. s. w. geröthete Tinctur; enthält dieselbe einen merklichen Ueberschuss an Säure, so erscheint kaum ein Drittel des von ihr benetzten Feldes geröthet, während die oberen zwei Drittel völlig farblos sind, und untersucht man diese von oben nach unten mittelst blauer Lakmustinctur, so erweist sich der obere kleinere Theil als durchaus säurefrei, wogegen der untere grössere Theil das Lakmusblau röthet.

Ist die Lakmustinctur zwar noch vollkommen geröthet, aber weniger stark gesäuert, so wandert dem Farbstoff nur Wasser voraus, wie daraus erhellt, dass der farblose Theil des benetzten Feldes die blaue Lakmustinctur an keiner Stelle mehr röthet. Wenn die Tinctur noch weniger Säure enthält, aber so ist, dass sie eingetauchtes Papier noch roth färbt, so zeigt der capillar benetzte Papiertheil zwei gefärbte Felder, von welchen das untere und kleinere roth, das obere schwach gebläut erscheint und durch Säure geröthet wird. Hieraus erhellt, dass die schwach gesäuerte Lakmustinctur eine Mischung von rother und blauer ist, und die eine von der anderen durch Capillaranziehung getrennt wird.

Die im Voranstehenden beschriebenen Thatsachen zeigen, dass mit wenigen Ausnahmen das Wasser den in ihm gelösten Substanzen auf capillarem Wege mehr oder weniger schnell vorauseilt, wesshalb kaum daran zu zweifeln ist, dass diess überhaupt Regel sei. Wie man sieht, ist bei meinen Versuchen noch keine Rücksicht genommen auf den etwaigen Einfluss der Temperatur, des Concentrationsgrades der Versuchsflüssigkeiten u. s. w., wie auch die capillaren Wanderungsverhältnisse der von mir untersuchten Substanzen nur ganz allgemein angegeben sind. Ich glaube aber, dass trotz dieser Lückenhaftigkeit die erhaltenen Ergebnisse einigen Werth haben und namentlich auch dem analytischen Chemiker als qualitatives Untersuchungsmittel in solchen Fällen dienen können, wo ihn andere Reagentien im Stiche lassen, wie z. B. bei Gemischen gelöster organischer Farbstoffe.

XLIX
Bemerkungen über die Anwendung der Mathematik auf die physikalischen Wissenschaften.

Von

C. Liebermeister.

In dem 8. Heft des LXXXIII. Bandes dieses Journals findet sich ein Artikel: *„Theoretische Erläuterungen zu den homologen Reihen“* von E. Bacaloglo. Der Verf. stellt sich die Aufgabe, durch Anwendung der Mathematik und namentlich der Theorie der Functionen „die Analogien der Umsetzungen und die Regelmässigkeiten in den Differenzen der Eigenschaften namentlich der Siedepunkte“ der einer homologen Reihe angehörigen Verbindungen auf rein theoretischem und aprioristischem Wege zu ergründen. Er glaubt nicht nur diese eine Aufgabe gelöst zu haben, sondern ist der Ansicht, dass die von ihm angewendeten „für die Chemie neuen Methoden und Principien auch anderweitige Anwendungen gestatten und mit der Zeit vielleicht zu einer mechanischen Theorie der Chemie führen werden.“ Er verspricht in der nächsten Zeit diese Principien, so weit der jetzige Zustand der Wissenschaft eine Anwendung des höheren mathematischen Calcüls gestatte, ausführlicher zu entwickeln.

In Betreff der homologen Reihen kommt der Verf. durch Rechnung zu dem Resultate, dass die Differenzen der Eigenschaften von je zwei homologen Körpern annähernd proportional sein müssen der chemischen Zusammensetzung, also zu einem Resultate, welches namentlich in Betreff der Differenzen der Siedepunkte sehr gut der Erfahrung entspricht.

Wäre dieses Resultat wirklich auf rein aprioristischem Wege erhalten worden, so würde dasselbe den Beweis liefern, dass es sich um die Anwendung einer Methode handle, deren Tragweite geradezu unabsehbar wäre, und

von der die folgenreichsten Entdeckungen erwartet werden könnten. Der Gegenstand ist daher gewiss wichtig genug, um einer wiederholten Prüfung unterzogen zu werden.

Freilich muss ich gestehen, dass ich es schon a priori für geradezu unmöglich halte, durch Anwendung der Mathematik Thatsachen zu finden, wenn man nicht von Thatsachen ausgegangen ist. Die Mathematik ist eine rein formale Wissenschaft: sie geht von bestimmten bis zu einem gewissen Grade willkürlichen Voraussetzungen (Axiomen und Definitionen) aus und entwickelt in logischer Schlussfolge das, was in diesen Voraussetzungen enthalten ist. Die Lehrsätze der Mathematik sind sämmtlich schon in den Axiomen und Definitionen enthalten; dass wir zur Entwickelung derselben aus den gegebenen Voraussetzungen längerer Reihen von Schlussfolgerungen bedürfen, beruht auf der Beschränktheit des menschlichen Geistes, welche ihm nicht gestattet, complicirtere Verhältnisse in allen ihren Beziehungen gleichzeitig zu überschauen. Die Mathematik kann also nur zu Resultaten führen, welche schon in den Voraussetzungen enthalten sind. Nehmen wir physikalische oder chemische Thatsachen in die Voraussetzungen auf, so können auch physikalische oder chemische Thatsachen in den Resultaten enthalten sein, aber freilich nur immer solche, welche implicite auch schon in den Voraussetzungen enthalten waren. Die Mathematik liefert nur die Form des Denkens, nach welcher physikalische oder chemische Erkenntnisse mit einander verbunden werden können: man könnte sie die Logik der physikalischen Wissenschaften nennen.

Bei dieser Ansicht über das Verhältniss der Mathematik zu den physikalischen Wissenschaften musste ich es für unmöglich halten, dass der Verf. des angeführten Artikels auf rein aprioristischem Wege mit Hülfe mathematischer Methoden irgend eine chemische Thatsache gefunden haben könne.

Betrachten wir etwas genauer die Entwickelungen des Verf. Er macht die *Voraussetzung* (p. 494, 495), dass die Eigenschaften einer aus C, H, O bestehenden chemischen Verbindung abhängig seien von der Anzahl der Aequiva-

lente jener Elemente, aus w
diese Voraussetzung wird
ausgedrückt. Die folgende
tastbar bis zu der Gleichun

(5) $D = U_1 - U = \Delta\left(\frac{dU}{d\alpha} + \frac{dU}{d\beta}\right.$

In dieser Gleichung b
der in den Verbindungen
Reihen enthaltenen Kohlen
lente, Δ die Zahl der CH
eine dieser Verbindungen
Reihe angehörigen untersch
der Verbindungen in Betre
die für die eine mit U_1, für
wird.

Wir wollen versuchen,
diese Gleichung aussagt,
bis ins Unendliche mit ste
und steigender Ordnung
U fortgeführt werden müs
$U = F(\alpha, \beta)$ nicht näher bes
nur aus, dass die Differen
ger Verbindungen unter A
der Differenz ihrer CH-Aeq
dieser Abhängigkeit bleibt
wird also durch diese Gle
als was schon in der Vorauss

Die Gleichungen

(6) $D = U_1 - U =$

und

(8) $D = U_1 - U =$

in welcher letzteren k eine
sich aus der Gleichung (5)
Voraussetzung, dass die erste
„in diesem Falle als consta
Die Gleichung (8) ergiebt
portional Δ sei, dass also di
proportional den Differenze

lente seien. Da aber mit der Voraussetzung der Constanz des Differentialquotienten die Function $U = F(\alpha, \beta)$ als Function vom ersten Grade vorausgesetzt wird, so liegt es für jeden Kundigen auf der Hand, dass dieses Resultat schon in der zweiten Voraussetzung enthalten war, dass also nur bewiesen wird, was in vollkommen willkührlicher Weise vorher vorausgesetzt wurde. — Da aber dieses Resultat mit den Resultaten der directen Beobachtungen, namentlich über die Differenzen der Siedepunkte nicht genau übereinstimmt, so wird die zweite willkührliche Voraussetzung vom Verf. wiederum willkührlich in der Weise modificirt, dass er sie als *nur annähernd* richtig ansieht; und aus dieser dritten Annahme wird dann (Gleichung 9) entwickelt, dass auch die Proportionalität der Differenzen *nur annähernd* genau sei.

Aus den obigen Auseinandersetzungen ergiebt sich, dass die Rechnungen des Verf. als Resultate immer nur das ergeben, was implicite schon in den Voraussetzungen enthalten war. Wir müssen daher auch diesen Versuch, im Gebiete der Naturwissenschaften allgemeine Sätze auf aprioristischem Wege zu deduciren, für eben so misslungen erklären, wie die so häufig und in der verschiedensten Form wiederholten analogen Versuche älterer Forscher. — Hätte der Verf., der in seinen Rechnungen sich als gewandter Mathematiker zeigt, seine Aufgabe darauf beschränkt, darzuthun, dass allgemeine Sätze, welche auf inductivem Wege aus einzelnen concreten Resultaten abstrahirt worden sind, sich sehr wohl in mathematischer Form *darstellen* lassen, so müssten wir für diesen speciellen Fall diese Aufgabe als glücklich gelöst betrachten; auch wir hegen die Ueberzeugung, dass die mathematische Form der Darstellung in der theoretischen Chemie allmählich immer ausgedehntere Anwendung finden werde, aber wir glauben, namentlich in jetziger Zeit darauf aufmerksam machen zu müssen, dass es nothwendig ist, sich die Aufgabe und die Grenzen der Mathematik klar zu machen, um nicht durch Ueberschreitung derselben auf Abwege zu gerathen.

L.

Ueber merkwürdige Krystalle von Steinsalz.

Von

Fr. v. Kobell.

Die Krystalle, welche ich beschreiben will, stammen aus einem verlassenen Sinkwerk (Zweibrücken-Sinkwerk) in Berchtesgaden, wo sie auf einer Kluft auf gypshaltigem Salzthon vorgekommen sind. Diese Krystalle sind Combinationen des Hexaëders mit dem Tetrakishexaëder $\infty O 2$, von 143° 7′ 48″ Kantenwinkel. Die Fläche der letzteren Gestalt kommen auf eine merkwürdige Weise nur zur Hälfte vor, und man hat ein vollkommenes Bild ihrer Vertheilung, wenn man den Würfel nach Art eines Rhomboëders nach der Axe aufstellt, welche durch die unveränderten Ecken geht. Die Tetrakishexaëderflächen bilden dann Zuschärfungen an den im Zickzack liegenden Kanten, welche den Randkanten eines Rhomboëders entsprechen würden. Die übrigen Kanten des Würfels sind vollkommen unverändert, und das ist bei allen Krystallen der Fall, die ich, einige zwanzig, beobachten konnte. Die Combination vom Calcit, Fig. 1, gleicht diesen Krystallen. An vielen Individuen ist die relative Flächenausdehnung etwa wie in Fig. 1, an manchen aber ist das Skalenoëder *t* vorherr-

Fig. 1.

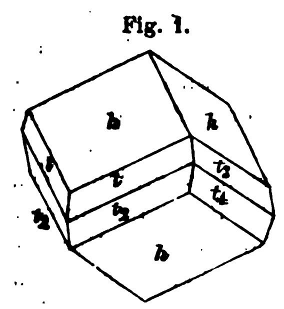


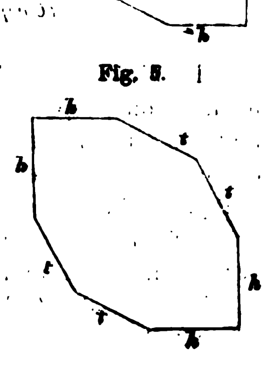
Fig. 2.

schend und *h* untergeordnet. An anderen läuft die eine Hälfte der *t*-Flächen fast in eine Spitze zusammen, während die andere wenig ausgedehnt ist, ähnlich Fig. 2. Bei mehreren beobachtet man noch eine Eigenthümlichkeit, die den Krystall ausserordentlich entstellt; an solchen sind die Flächen *t* und *t* Fig. 1 sehr klein, die t_2 und t_3 aber fast wie in Fig. 2 ausgedehnt, während die Flächen t_3 und t_4 beide gleichmässig vergrössert vorkommen, indem t_3 sich nach unten verlängert und in der Mitte des Krystalls t_4 dessen Verlängerung fortsetzt. Mit diesen Krystallen kommen andere vor, welche durch Ausdehnung zweier Würfelflächen als Tafeln, manchmal nur von Papierdicke, erscheinen. Sie haben oft ungleiche Dimensionen und entsprechen die längeren Seiten entweder einem Paar der Würfelflächen wie Fig. 3 oder einem Paar der Tetrakishexaëderflächen wie Fig. 4, aber auch solche kommen vor, wo die Ausdehnung der beiderlei Flächen die Tafel mit ziemlich gleichen Seiten begrenzt, wie Fig. 5. Alle diese Krystallvarietäten sind häufig zu Zwillingen verwachsen, nach dem gewöhnlichen Gesetz, dass sie eine Eckenaxe des Würfels gemeinschaftlich haben und ein Individuum gegen das andere um 60° gedreht ist. Sämmtliche Flächen sind meist sehr eben und seltsamerweise sitzen oft zwischen und auf dergleichen verzerrten Combinationen vollkommen scharf ausgebildete Würfel ohne eine Spur der Flächen des Tetrakishexaëders. Diese Krystalle sind eine Art von Gegenstück zu den Salmiakkrystallen, welche Marx beschrieben hat (dies. Journ. L, 11)

Fig. 3.

Fig. 4.

Fig. 5.



Manche sind 1 Zoll lang und frei ausgebildet, andere zu hackenförmig gebogenen Massen zusammengehäuft und verläuft dann, wenn die Individuen dünn werden, ein solches Aggregat ins Stängliche oder Fasrige. Die Krystalle sind vollkommen hexaëdrisch spaltbar und verhalten sich vor dem Löthrohr wie reines Steinsalz, indem sie aus dem Schmelzflusse mit der eigenthümlichen krystallinischen Oberfläche erstarren. Im Stauroskop zeigen sie sich einfach-brechend und ohne Polarisation. — Wenn das Gesetz der Symmetrie nicht so wohl begründet wäre, so möchte man durch diese Krystalle verleitet werden, an seiner Realität zu zweifeln; wie es ist, muss man sie als Ausnahmserscheinungen betrachten, welche fast alle Naturgesetze begleiten, ohne dass wir den Grund davon wissen.

LI.

Ueber die Wirkung der Elektricität und des Lichtes auf die wässrige Lösung gewisser Substanzen.

Von

Niépce de Saint-Victor.

(Compt. rend. t. L, p. 440.)

1) *Wirkung der Elektricität.* Wenn man in eine Auflösung von salpetersaurem Uranoxyd in der Kälte einige Zeit lang Drehspähne von Kupfer oder Zink bringt, oder besser ein einfaches Element aus einer Kupfer- und einer Zinkplatte bestehend, so geht das gelbe Uransalz in das grüne über und zwar im Verhältniss zu dem Säuregrad der Lösung. Da nun die grünen Uransalze, wie Peligot gezeigt hat, die Gold- und Silbersalze reduciren, so beobachtet man an der erwähnten Lösung, dass sie ebenso

reducirend wirkt wie eine solche, welche unter gewissen Umständen der Einwirkung des Lichts ausgesetzt worden ist.

Eine Lösung von Weinsäure oder Citronensäure, in welche man während einiger Zeit Kupfer und Zink gebracht hat, reducirt gleichfalls in der Kälte das Chlorgold.

Wenn man die Leitungsdrähte (aus Platin) einer Batterie in rothen Wein, kürzere oder längere Zeit je nach der Stärke des Stroms, taucht, so ändert der Wein seine Farbe, wird alkoholreicher und nimmt einen brenzlichen Geschmack an, besonders wenn man Funken im Wein erzeugt hat.

Weisser, sehr süsser Wein, durch welchen man einen elektrischen Strom gehen lässt, verliert allen seinen Zucker reducirt die Barreswil'sche Flüssigkeit nicht mehr und wird alkoholreicher.

Eine Zuckerlösung, durch welche zur gleichen Zeit ein Strom ging, zeigte jedoch am Saccharimeter keine Veränderung. Besonders bemerkenswerth ist auch, dass alle erwähnten Lösungen durch Schütteln oder durch längeres Stehen an freier Luft (das grüne Uransalz wird dabei gelb) sehr rasch die Fähigkeit verlieren, Gold- und Silbersalze zu reduciren. Sie behalten aber diese Eigenschaft, wenn sie in einem vollen und luftdicht verschlossenen Gefäss aufbewahrt werden, gerade wie die früher von mir beschriebenen dem Lichte ausgesetzt gewesenen salpetersauren Uranlösungen.

2) *Vereinigte Wirkung der Elektricität und des Lichts.* Wenn man eine schwach angesäuerte Lösung von salpetersaurem Uranoxyd, in welche die Elemente einer einfachen Kette tauchen, dem Lichte aussetzt, so trübt sich die Flüssigkeit und es entsteht ein violetter Niederschlag, der nach Peligot's Untersuchung mit basisch salpetersaurem Uranoxyd gemengt ist. Diese Flüssigkeit reducirt Gold- und Silbersalze sehr energisch. Der violette Niederschlag, der sich nur bei vereinigter Wirkung der Elektricität und des Lichts bildet, gleicht in Farbe und Eigenschaften der Färbung, welche durch die Wirkung des Lichts auf einem

Papierblatt entsteht, das diese Farbe in der Dunk
nach einer gewissen Zeit verliert.

Dieser violette Niederschlag wird durch Kali
nimmt durch Säuren seine ursprüngliche Farbe wied
und löst sich darin auf.

Taucht man ferner in eine Auflösung von Oxal
und salpetersaurem Uranoxyd die Elemente einer einfa
Kette, so entwickelt sie in der Dunkelheit aller
Elektricität; setzt man aber den Apparat in einem G
von weissem Glas der Sonne aus, so entwickeln si
der Flüssigkeit Gasblasen (Kohlenoxyd), wodurch s
förmliches Sieden kommt, besonders beim gerin
Schütteln. In diesem Zustande nimmt die Stärke
elektrischen Stroms sehr zu, wie sich Pouillet
das Galvanometer überzeugte. Wenn die Oxalsäu
Ueberschuss vorhanden ist, wie es sein muss, dam
Kette lange Zeit wirkt, so bildet sich am Boden de
fässes oxalsaures Zinkoxyd.

Die Wirkung der Kette ist nicht nothwendig,
die Lösung des oxalsauren Uranoxyds unter dem Ein
des Lichts Kohlenoxyd entwickelt, die Elektricität ver
aber die Wirkung des Lichts und umgekehrt.

Elektricität allein veranlasst ebensowenig wi
Wärme (wenn sie nicht über 100° steigt) in der L
des oxalsauren Uranoxyds eine Entwickelung von K
oxydgas.

LII.

Die Cochenilletinctur und ihre Anwend in der Alkali- und Acidimetrie.

Von

C. Luckow in Köln.

Die Lakmustinctur ist bisher fast ausschliesslich
den Farbstoffen benutzt worden, um in der Alkali-

Acidimetrie den Uebergang alkalischer Flüssigkeiten in saure und umgekehrt zu kennzeichnen.

Diese Tinctur, so grosse Vorzüge sie auch sonst haben mag, gestattet bekanntlich keine einfache, directe Bestimmung der gelösten kohlensauren Salze der Alkalien und alkalischen Erden wegen der Einwirkung der durch die alkalimetrische Säure in Freiheit gesetzten Kohlensäure auf die Farbstoffe des Lakmus. Seit etwa zwei Jahren benutze ich an Stelle der Lakmustinctur die Cochenilletinctur, auf deren alkalische Reaction die freie Kohlensäure und der Schwefelwasserstoff ohne Einwirkung sind.

Der rothe Farbstoff der Cochenille ist bekanntlich eine Säure, die Carminsäure, welche zu den Alkalien und alkalischen Erden eine grössere Verwandtschaft hat als die Kohlensäure, deren Salze jedoch von den in der Alkalimetrie benutzten Säuren, selbst bei sehr grosser Verdünnung derselben, leicht zersetzt werden.

Die Cochenilletinctur besitzt eine tief rubinrothe Farbe. Bei allmählicher Verdünnung mit reinstem destillirten Wasser geht diese Farbe in Orange, dann in Gelborange über, das bei Gaslicht fast farblos erscheint.

Diese Tinctur färbt die Lösungen der freien Alkalien und alkalischen Erden, sowie deren kohlensauren Salze carminroth bis violett-carminroth. Die Lösungen der starken Säuren und der sauren Salze derselben, je nach der Menge der zugesetzten Tinctur und dem Grade der Verdünnung orange bis gelborange.

Concentrirte Salpetersäure und Ammoniakflüssigkeit, ebenso concentrirte Lösungen der kohlensauren Alkalien entfärben die Cochenilletinctur nach kurzer Zeit; fast augenblicklich bewirken diess die Salzbildner und ihre Sauerstoffsäuren. Setzt man Cochenilletinctur zu den verdünnten erst genannten sauren und alkalischen Flüssigkeiten, so erhält man orange resp. carminroth gefärbte Lösungen, die meist erst nach einigen Tagen sich entfärben.

Es mögen hier einige Angaben über die Bereitung der Tinctur und die Empfindlichkeit, mit welcher ihr Farb-

stoff Alkalien, alkalische Erden, selbst Thonerde nachweist, Platz finden.

Behandelt man etwa 3 Grm. gepulverte gute Cochenille mit $\frac{1}{4}$ Liter einer Mischung aus 3—4 Vol. destillirtem Wasser und 1 Vol. Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur unter häufigem Umschütteln und filtrirt dann die tief rubinroth gefärbte Flüssigkeit durch schwedisches Filtrirpapier, so erhält man eine in verschlossenen Flaschen sehr beständige Farbstofflösung.

Einige Tropfen von derselben in einem Reagensgläschen mit destillirtem Wasser gemischt färben dasselbe, vorausgesetzt, dass es auch nicht die geringste Spur Ammoniak oder kohlensauren Kalk enthält, orange.

Wiederholt man diesen Versuch mit filtrirtem Regenwasser, so wird dasselbe sogleich schön carminroth gefärbt; noch intensiver zeigt Brunnenwasser (eisenfreies) diese Reaction.

Setzt man zu einem Liter ganz reinem destillirten Wasser etwas Cochenilletinctur, dass kaum eine schwach gelbliche Färbung entsteht, dann einen Tropfen Ammoniakflüssigkeit von 0,96 spec. Gew., so färbt sich das Wasser nach dem Umschütteln zuerst bläulich, dann carminroth. Da ein Tropfen etwa den 20000sten Theil eines Liters ausmacht, und die Ammoniakflüssigkeit noch nicht 10 p.C. Ammoniak enthält, so lässt sich ein Theil des letzteren in mehr als 200000 Theilen Wasser gelöst deutlich mit Cochenilletinctur nachweisen.

Wird derselbe Versuch mit einem Tropfen mässig concentrirter Kalilösung wiederholt, so färbt sich das Wasser nach dem Umschütteln sogleich carminroth.

Um die Grenzen der Empfindlichkeit auf kohlensauren Kalk zu ermitteln wurde folgender Versuch angestellt:

In jedes von zwei gleich grossen Bechergläschen wurden 100 C.C. destillirtes Wasser, welches vorher mit der Tinctur schwach orange gefärbt worden war, eingegossen. Die beiden Gläschen wurden vergleichshalber neben einander auf weisses Papier gestellt und dann in das eine derselben aus einer kleinen in 0,1 C.C. getheilten Bürette Brunnenwasser tropfenweise eingelassen, welches in

10000 Theilen 3,6 Theile kohlensaure alkalische Erden — auf kohlensauren Kalk berechnet — enthielt. Schon nach Zusatz von 0,2 C.C. Brunnenwasser färbte sich die Tinctur in diesem Gläschen deutlich carminroth.

Es genügten somit 0,00007 Grm. kohlensaurer Kalk in 100 C.C. gelöst oder 7 Th. dieses Salzes in 10000000 Th. Wasser gelöst, um mit Cochenilletinctur eine deutliche alkalische Reaction hervorzurufen.

Uebergiesst man einige Körnchen gepülverten Marmor in einem Probecylinder mit etwas verdünnter Tinctur, so färbt sich bei ruhigem Stehen die unterste Schicht der Flüssigkeit deutlich carminroth, beim Umschütteln nimmt die ganze Flüssigkeit schnell diese Farbe an. Die Carminsäure zersetzt eine geringe Menge kohlensauren Kalk und das neu gebildete Kalksalz bringt die genannte Reaction hervor, welche ein Mittel bietet, in feingepulverten Mineralien, z. B. im Thon, die geringsten Mengen kohlensaurer alkalischer Erden nachzuweisen.

Setzt man zu gelösten Thonerdesalzen, z. B. zu Alaunlösung, etwas Cochenilletinctur, so entsteht kurze Zeit nach dem Umschütteln eine schön carminroth gefärbte Flüssigkeit, die bei Zusatz von etwas concentrirter Salz- oder Schwefelsäure erst nach etwa einer Stunde in eine orange gefärbte übergeht.

Bringt man jedoch vor Zusatz der Farbstofflösung etwas verdünnte Säure zur Alaunlösung, so erhält man sogleich eine orange gefärbte Lösung. Es lassen sich auf diese Weise die geringsten Mengen löslicher Thonerdesalze oder in alkalischen Flüssigkeiten gelöstes Thonerdehydrat durch eine farbige Reaction nachweisen, wenn man nur darauf achtet, die Tinctur vor dem Ansäuern zu solchen Lösungen zu setzen.

5 Grm. Ammoniakalaun wurden in einem Liter destillirten Wasser gelöst und von dieser Lösung 1 C.C., enthaltend 0,005 Grm. Alaun — entsprechend 0,00045 Grm. Thonerde — abermals auf 100 C.C. verdünnt. Zu dieser Lösung, von der 1 C.C. 0,0000045 Grm. Thonerde enthielt, wurde etwas Cochenilletinctur, und nachdem die Lösung eine schön carminrothe Farbe angenommen, 10 bis 15

Tropfen concentrirter englischer Schwefelsäure gesetzt; erst nach etwa einer Stunde war das Carminroth in Orange übergegangen.

Es lässt sich durch diesen Versuch ferner nachweisen, dass bei starkem Verdünnen einer Lösung von Thonerdehydrat in Alkalien sich schon nach 12 bis 24 Stunden der ganze Thonerdegehalt ausscheidet, so dass man mittelst einer Pipette oder eines Hebers eine thonerdefreie alkalische Flüssigkeit abziehen kann.

Setzt man zu sauren Flüssigkeiten, welche Eisensalze gelöst enthalten, etwas von der Tinctur und lässt dann in die orange gefärbte Flüssigkeit verdünnte Kalilösung eintröpfeln, so tritt, wenn die freie Säure durch das Kali neutralisirt worden ist, eine dunkelviolette Färbung ein. Ist dieser Punkt erreicht, so zeigt Lakmuspapier noch saure Reaction an, bei weiterem Zusatz von Kali trübt sich die Lösung in Folge der Ausscheidung einer Verbindung von Eisenoxydul mit Carminsäure.

Brunnen- und Mineralwasser, welche neben kohlensauren alkalischen Erden kohlensaures Eisenoxydul gelöst enthalten, nehmen nach Zusatz der Tinctur eine violette Färbung an. Beim Zutröpfeln von verdünnter Säure verschwindet dieselbe, wenn die kohlensauren alkalischen Erden zersetzt worden sind, und macht einer schmutzig-violett-carminrothen Platz, sobald sich etwas Eisenoxydsalz gebildet hat. Schüttelt man kohlensaures Eisenoxydul führende Wasser in nicht ganz gefüllten gut verschlossenen Flaschen mit der eingeschlossenen Luft, so scheidet sich sehr bald Eisenoxydhydrat ab, und nach etwa 12 bis 24 Stunden kann man mittelst eines Hebers ein eisenfreies Wasser abziehen, aus dem sich bei einiger Vorsicht noch keine kohlensauren alkalischen Erden ausgeschieden haben.

Wie die Oxyde, Oxydhydrate und die kohlensauren Salze der alkalischen Erden verhalten sich auch die genannten Verbindungen einiger schweren Metalle, z. B. des Zinks und Bleis, auch diese ertheilen der Cochenilletinctur eine violett-carminrothe Färbung, die bei Zusatz von verdünnter Schwefelsäure, resp. Salpetersäure in der Kälte allmählich, beim Erwärmen sehr bald in ein bleibendes

Orange übergeführt wird, sobald man die Säure in geringem Ueberschuss zusetzt.

Der Zinkvitriol, dessen Lösung Lakmuspapier röthet, giebt mit Cochenilletinctur eine violett-carminrothe Flüssigkeit, die bei Zusatz von etwas Säure in eine orangene übergeht.

Derartige Salze absorbiren leicht Ammoniak und Kohlensäure aus der Luft und enthalten daher kleine Mengen Oxyd oder kohlensaures Salz, das mit Carminsäure ein violett-carminrothes Salz bildet.

Die Anwendung der Cochenilletinctur in der Alkali- und Acidimetrie erlaubt es, den hierzu benutzten Maassflüssigkeiten eine stärkere Verdünnung zu geben, als diess bei Anwendung von Lakmustinctur möglich ist, und erhöht somit die Schärfe der maassanalytischen Bestimmung erheblich. Diese Tinctur hat ferner vor der Lakmustinctur den grossen Vorzug, dass sie eine einfache, directe Bestimmung der gelösten kohlensauren Salze der Alkalien und alkalischen Erden und somit auch eine schnelle, genaue Titerstellung der alkalimetrischen Säuren auf eine Lösung von reinem kohlensauren Natron von bekanntem Gehalt gestattet.

Ueber die Empfindlichkeit, mit welcher die Cochenilletinctur in sehr verdünnten alkalischen und sauren Flüssigkeiten den Uebergang aus der einen in die andere Reaction anzeigt, mag hier noch Folgendes angeführt werden:

Von einer verdünnten Schwefelsäure, deren Titer durch eine Lösung von reinstem kohlensauren Natron von bekanntem Gehalt — sowohl bei Zusatz von Lakmus- wie Cochenilletinctur genau ermittelt worden war, entsprach nach 20facher weiterer Verdünnung.

1 C.C. = 0,000539 Grm. kohlens. Natron.
und enthielt 0,000407 „ Schwefelsäure.

8,15 C.C. der concentrirteren Säure sättigten 10 C.C. einer verdünnten Kalilösung, von der nach 20facher Verdünnung 1 C.C. 0,00039 Grm. Kali enthielt.

Verschiedene Raumtheile dieser sehr verdünn sigkeiten wurden nun mit einander titrirt, und sich, dass das ursprüngliche Verhältniss genau geblieben war.

Es geht daraus hervor, dass, da selbst 1 Tro 0,05 C.C. dieser Lösungen noch die Endreaction hervortreten liess, sich mit Cochenilletinctur nocl Grm. KO oder SO_3 bestimmen lassen; mit Lakn ist diess unmöglich. Um die gelösten kohlensau lischen Erden oder die gebundene Kohlensäure i nenwasser maassanalytisch zu bestimmen, genü der Regel, ½ Liter davon in Arbeit zu nehmen. M so viel Cochenilletinctur zu diesem Volumen Was eine deutliche, jedoch nicht intensive carminrothe entsteht, und lässt dann unter stetem Umrühren alkalimetrischen Säure — Schwefelsäure — so tröpfeln, bis der letzte Stich in Carminroth v verschwunden ist und ein weiterer Tropfen Säu orange oder gelborange gefärbten Flüssigkeit k änderung der Farbe mehr hervorbringt. Berech die zur Zerstörung des Carminroth gebrauchten timeter Säure auf kohlensauren Kalk oder Koh so macht man in ersterem Falle einen *kleinen* Feh der Gehalt des Wassers an kohlensaurer Magn gering ist, da sich das Aequivalent des kohlensau zu dem der kohlensauren Magnesia wie 100 : 84 Für technische Zwecke ist diese Methode sehr b

Von dem Wasser zweier Kölner Strassenbru nahe bei einander liegen, wurden nach dieser 500 C.C., 250 C.C. und 100 C.C. mit einer ve Schwefelsäure titrirt, von der 1 C.C. 0,01017 Grm sauren Kalk sättigte.

Es erforderten von

	Brunnen I.	Brunnen II.
500 C.C.	17,7 C.C. Säure.	16,8 C.C. Säure.
250 „	8,85 „ „	8,4 „ „
100 „	3,55 „ „	3,4 „ „ (nicht ganz 0,4 C.C.)
10000 Th. Wasser enthielten somit:	3,6 Grm.	3,416 Grm. kohl

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass, da 1 Tropfen Säure = 0,05 C.C., entsprechend 0,0005 Grm. kohlensauren Kalk, die Endreaction deutlich hervortreten liess, derselbe in einer weiteren 10000fachen Verdünnung noch zersetzend auf den carminsauren Kalk wirkte.

Bestimmt man nach Abdampfen von ein oder mehreren Liter Wasser bis auf einen kleinen Rest den Kalkgehalt des Wassers als kohlensauren Kalk nach vorhergegangener Fällung als oxalsaures Salz und zieht den an Schwefelsäure und Salzsäure gebundenen Kalk ab, so erhält man Resultate, die mit der maassanalytischen Bestimmung des kohlensauren Kalks sehr gut übereinstimmen, wenn der Gehalt des Wassers an kohlensaurer Magnesia nur gering ist.

Unter etwa 80 Wasserproben aus Stationsbrunnen auf der Köln-Mindener und Köln-Giessener Eisenbahn, die ich auf die gelösten mineralischen Stoffe untersuchte, welche hauptsächlich die Bildung des Kesselsteins veranlassen, waren nur wenige, die, nachdem das Wasser einige Tage in grossen gut verschlossenen und nicht ganz vollen Flaschen gestanden, ihren Eisengehalt nicht vollständig abgesetzt hatten; kohlensaurer Kalk hatte sich nicht ausgeschieden.

Ein Brunnen und ein Bohrloch auf der Station Dortmund zeichneten sich besonders dadurch aus, dass während längerer Zeit der Gehalt ihres Wassers an kohlensauren alkalischen Erden sehr beständig blieb.

So enthielten 10 Liter zu 10000 Grm. angenommen:

		kohlens. Kalk des Wassers im Brunnen.		im Bohrloch.
im Sommer 1859		3,135 Grm.		
berechnet nach vorhergegangener Fällung als oxals. Kalk.				
im Herbst 1859	maassanalyt.	3,110 Grm.		
im Frühjahr 1860	„	3,135	„	maassanalytisch.
im Herbst 1860	„	3,124	„	3,051 Grm.
im Frühjahr 1861	„	—	„	3,051 „
im Herbst 1861	„	3,120	„	3,049 „

Auch zu diesen maassanalytischen Bestimmun wurden 500 C.C. Wasser in Arbeit genommen. Die Me des darin gefundenen kohlensauren Kalks wurde dann das 20fache Volumen oder Gewicht des Wassers bere net. Die Uebereinstimmung in den auf diese Weise haltenen Resultaten bei dem Wasser des Bohrlochs wirklich überraschend.

Auch für die Agriculturchemie und die chemis Geologie wird die Cochenilletinctur ein ganz brauchba Reagens sein.

LIII.

Ueber den grünen Farbstoff, welchen g wisse französische Kreuzdornarten enthalt verglichen mit dem chinesischen.

Von

Rommier.

(Compt. rend. t. L, p. 113.)

Ich lasse die frische Rinde des Kreuzdorns (*Rham cartharticus*) mit so viel Wasser, dass sie vollständig da untertaucht, während einer halben Stunde kochen, da erkalten, decantire die Lösung und überlasse sie 48 Stu den der Ruhe decantire darauf abermals und verdünne d Flüssigkeit mit einem Drittel ihres Volumens Kalkwass Am anderen Tage giesse ich eine gesättigte Alaunlösu zu, 7—8 Grm. auf 1 Liter, und lasse während 24 Stund absetzen. Nach dieser Zeit setze ich auf 1 Liter 4—5 Gr kohlensaures Natron in Lösung zu, lasse 1—2 Stund absetzen, decantire und filtrire dann. Kalkwasser, Ala und kohlensaures Natron bilden braune Niederschläge, d nicht jedes Mal abzufiltrirt werden brauchen.

Nach dieser Reinigung ist die Flüssigkeit zum G brauch geeignet. Will man damit färben, so braucht m

nur einen baumwollenen oder leinenen Stoff darin einzutauchen und im Schatten aufzuhängen, so dass er rasch trocknet, er nimmt alsdann eine grüne Farbe an. Nach 4—5maligem Eintauchen und Trocknen erhält man die stärkste Nuance; sie ist aber immer etwas blass und wenig lebhaft bei künstlichem Lichte.

Soll statt direct auf Baumwolle zu färben der Farbstoff gefällt werden, um die dem Lo-Kao der Chinesen ähnliche Substanz zu erhalten, so nimmt man die vom Niederschlag durch kohlensaures Natron ablaufende gelbe Flüssigkeit und setzt sie in sehr flachen Gefässen der Sonne aus. Es entsteht alsdann ein brauner Niederschlag, welcher fast sogleich grün wird, diese Fällung hört jedoch bald auf. Um sie fortzusetzen, giebt man von Zeit zu Zeit und abwechselnd einige Tropfen Alaun- und kohlensaure Natronlösung oder besser Zuckerkalklösung zu. Die Operation ist nach 2—3 Tagen im Sonnenlichte beendigt. Der Niederschlag wird auf einem Filter gesammelt, ausgewaschen und in Essigsäure gelöst, aus der grünen Lösung durch Ammoniak der Farbstoff gefällt, auf einem Filter gesammelt und getrocknet.

Wie man aus diesen Versuchen sieht präexistirt das chinesische Grün nicht in der Rinde des Kreuzdorns, sondern entsteht durch Zersetzung einer noch unbekannten Substanz unter dem Einfluss des Lichts und in Gegenwart von Alkalien, wie freier Kalk, Zuckerkalk, kohlensaures Natron. Bemerkenswerth ist, dass, während die Sonne nothwendig zur Fällung des Farbstoffs ist, sie vermieden werden muss beim Färben der Stoffe, welche wahrscheinlich die Rolle eines porösen Körpers spielen, der bei Gegenwart des Lichts das chinesische Grün höher oxydirt. Auch die Chinesen können nur im Winter bei trockner Witterung färben. Der Farbstoff des Rhamnus ist aber wahrscheinlich weniger veränderlich, denn ich konnte bei meinen Versuchen von Januar bis Juli stets auf Baumwolle färben oder den Farbstoff ausfällen.

Wie das Lo-Kao der Chinesen ist dieser Farbstoff löslich in Essigsäure, den Lösungen von Alaun, kohlensaurem und phosphorsaurem Natron, schwach in Ammoniak, welch

letzteres vorzüglich den gelben Bestandtheil des Farbstoffs zu lösen scheint. Die grösste Analogie zeigt er aber durch die Reactionen mit Zinnchlorür und Schwefelammonium, welche nach Persoz charakteristisch für das Lo-Kao sind.

Saures Zinnchlorür reducirt den Farbstoff zu einem orangegelben, der beim Aussetzen an die Luft wieder grüne Farbe annimmt.

Schwefelammonium löst den Farbstoff wenig auf und färbt ihn purpurroth mit einem Stich ins Braune; färbt man darin einen Seiden- oder Baumwollenstoff und setzt ihn der Luft aus, so nimmt er eine grüne aber nicht schöne Farbe an.

Der Farbstoff löst sich nicht in kochendem Seifenwasser.

Der aus dem Kreuzdorn erhaltene Farbstoff zeigt also fast alle chemischen Reactionen wie der Thonerdelack des Lo-Kao, das darin vorhandene Gelb ist jedoch nicht so brillant wie beim chinesischen Farbstoff.

LIV.
Mittheilungen aus dem Laboratorium zu Prag.

Von

F. Rochleder.

(Im Auszuge aus dem 44. Bande d. Sitzungsber. d. kais. Acad. d. Wissensch. zu Wien.)

I. Aloë succotrina.

Herr Czumpelick, Stipendist am chemischen Laboratorium, ist seit zwei ein halb Jahren mit der Untersuchung dieser Substanz beschäftigt. Bekanntlich hat bis jetzt die Untersuchung dieser Aloësorte zu keinem weite-

ren Ergebnisse geführt, als dass man das von Smith 1850 aus der Barbadoes-Aloë dargestellte Aloïn nicht daraus darzustellen im Stande war. Alle bis jetzt vorgenommenen Untersuchungen haben über die eigentlichen Bestandtheile der *Aloë succotrina* keinen Aufschluss gegeben.

Ich habe Herrn Czumpelick desshalb veranlasst, sich mit der Untersuchung dieser Aloësorte zu beschäftigen. Es ist ihm so wenig als seinen Vorgängern gelungen, Aloïn daraus darzustellen, dagegen hat er einen farblosen, in zollangen Nadeln krystallisirten Körper daraus erhalten, dessen Darstellung ich hier nur kurz beschreibe, indem sie Gelegenheit giebt, anderer Bestandtheile der Aloë Erwähnung zu thun.

Wird *Aloë succotrina* in weiten Glasgefässen oder in einer Destillirblase mit einer bestimmten Menge von Aetznatron, das in viel Wasser gelöst ist, erwärmt, so löst sie sich zu einer Flüssigkeit, aus der sich etwas Sand und derlei Unreinigkeiten absetzen. Beim Kochen schäumt diese Flüssigkeit stark im Beginne, nach einiger Zeit hört das Schäumen auf, worauf die Flüssigkeit nicht mehr weiter erhitzt wird. Es destillirt dabei ein trübes Wasser über von eigenthümlichem Geruch. Versetzt man dieses Destillat mit einigen Tropfen Schwefelsäure, so ändert sich der Geruch sogleich und wird äusserst angenehm, ähnlich dem von Rosenholz. Die Schwefelsäure sättigt eine äusserst kleine Menge einer flüchtigen Base. Durch Auflösen von Kochsalz und Rectificiren des gereinigten Destillats, endlich durch Abdestilliren über Chlorcalcium erhält man Tropfen eines dickflüssigen ätherischen Oeles von blassgelblicher Farbe und angenehmem Geruch. Bei der Destillation konnte sonst kein Körper wahrgenommen werden. Die Aloëlösung in der Natronlauge enthält nun einen krystallisirten, oben erwähnten Körper, und mehrere Harze, nebst einer sehr kleinen Menge einer flüchtigen fetten Säure. Wird die klare Flüssigkeit mit einer Säure versetzt, z. B. Schwefelsäure und mit Aether geschüttelt, so färbt sich dieser intensiv gelb. Er hinterlässt beim Verdunsten einen krystallinischen Rückstand von intensiv gelber Farbe. Schüttelt man die ätherische Lösung mit

einer Ammoniaklösung, so färbt sich diese intensiv carminroth. Dieser krystallinische Rückstand löst sich in siedendem Wasser, wobei etwas Harz ungelöst bleibt. Die siedende wässrige Lösung giebt ihre gelbe Farbe an Thierkohle ab, und beim Erkalten scheiden sich ungefärbte Krystalle ab, die sich nunmehr ohne Färbung in Alkalien lösen und ohne Rückstand flüchtig sind.

Bei dem Zusatz von Säuren zu der alkalischen gekochten Aloëlösung scheiden sich grosse Mengen von Harz ab, das anfangs halbflüssig, nach dem Trocknen spröde wird. In der Flüssigkeit, die von diesem Niederschlage getrennt wird, sind ausser dem krystallisirten Körper noch zwei harzähnliche Körper enthalten, abgesehen von der durch Ammoniak und Luft carminroth sich färbenden Substanz und Spuren von flüchtiger fetter Säure.

II. Saponin.

Das Saponin, über welches ich bei der Publication der Untersuchung der Rosskastanie mir ausführlichere Mittheilungen zu machen vorbehalte, wird bekanntlich durch Säuren, am besten Salzsäure, in wässriger Lösung bei der Siedhitze zersetzt, unter Ausscheidung von gelatinösen Flocken. Diese Flocken entstehen gleichzeitig mit einem gelöst bleibenden Kohlehydrate. Herr v. Payr, Assistent am hiesigen Laboratorium, hat diese Flocken in alkoholischer Lösung mit Salzsäuregas behandelt, und dadurch diese Substanz weiter und vollständig gespaltet. So wie Hlasiwetz durch dieses Verfahren das Chinovabitter oder Chinovin zerlegte und die Chinovasäure gewann, gelang es dem Dr. v. Payr aus dem Product, welches er behandelte, eine Substanz von ganz ähnlichen Eigenschaften darzustellen, die jedoch nicht identisch mit der Chinovasäure ist.

III. Chrysophansäure.

Der Stipendist Herr Friedrich Pilz hat auf meine Veranlassung Versuche angestellt über die aus Rhabarber dargestellte Chrysophansäure. Schlossberger und

Döpping haben bekanntlich diese Substanz in der Rhabarber aufgefunden, und die Zusammensetzung derselben wurde von diesen Chemikern mit demselben Resultate ausgemittelt, wie Heldt und ich sie für die Chrysophansäure aus *Parmelia parietina* fanden. Die Formel, welche Gerhardt später für diese Säure aufstellte, verlangt einen viel höheren Kohlenstoffgehalt und einen etwas kleineren Gehalt an Wasserstoff als er bei den Analysen sich ergeben hatte. v. Thann hat im Jahre 1858 im Laboratorium des Herrn Prof. Redtenbacher das Rumicin untersucht und dessen Identität mit der Chrysophansäure nachgewiesen. Er erhielt bei seinen Analysen des Rumicin einen grösseren Kohlenstoffgehalt als ihn die Analysen von Heldt und mir, von Schlossberger und Döpping gegeben hatten. Gestützt auf den höheren Kohlenstoffgehalt bei seinen Analysen nimmt v. Thann die Formel, welche Gerhardt vorgeschlagen, als richtig an, und ererklärt den geringeren Kohlenstoffgehalt, wie die früheren Analysen ihn ergeben hatten, für Folgen eines bei den Analysen stattgehabten Verlustes. Da nun die Analysen von Schlossberger und Döpping nach einer anderen Methode ausgeführt waren als die von mir und Heldt gemachten, so schien mir die Sache einer Wiederholung werth, um so mehr, als sich aus der Beschreibung des Rumicin von v. Thann ergab, dass die Substanz nicht vollkommen rein war, und andererseits die Zahlen, welche die Formel von Gerhardt verlangt, auch die Berechnung anderer Formeln zulässt.

Ich veranlasste Herrn Pilz, einerseits die Chrysophansäure in reinem Zustande zu analysiren, und andererseits zu versuchen, durch Chloracetyl ein Substitutionsproduct darzustellen, um die Formel der Chrysophansäure festzustellen, da sich durch Verbindung mit Basen das Ziel nicht erreichen lässt.

Die Chrysophansäure, welche zu diesen Versuchen diente, war von Dr. Cl. Marquart in Bonn bezogen. Sie hatte den Geruch des Rheum und zeigte ein Verhalten, welches etwas von dem der reinen Säure abwich. Es wurde desshalb eine Reinigung der Substanz vorgenommen.

Die weingeistige Lösung gab mit etwas Bleizuckerlösung einen dunklen Niederschlag, der zu einer fast schwarzen Masse eintrocknete. Die vom Niederschlag abfiltrirte Lösung war nunmehr gelb, nicht wie ursprünglich rothbraun. Durch Schwefelsäure wurde das Blei entfernt, durch Wasser aus der bleifreien Flüssigkeit die Chrysophansäure gefällt.

Die abgeschiedene Säure wurde aus Alkohol umkrystallisirt. Da die Chrysophansäure selbst in siedendem Weingeist ziemlich schwer löslich ist, so blieb beim Behandeln der Chrysophansäure mit siedendem Weingeist der grössere Antheil ungelöst, während sich die leichter löslichen harzigen Verunreinigungen lösten. Die mit diesen Harzen gelöste Säure wurde auf die angegebene Weise, getrennt von denselben, wieder erhalten.

Der mit Alkohol ausgekochte und wegen Mangel an der nöthigen Menge des Lösungsmittels ungelöst gebliebene Antheil wurde nun einmal aus Alkohol auskrystallisirt.

I. 0,2015 Chrysophansäure gaben, mit chromsaurem Bleioxyd und Kupferoxyd verbrannt, 0,5105 Kohlensäure und 0,084 Wasser.

Dieselbe Säure, welche zur Analyse gedient hatte, wurde nochmals aus Weingeist umkrystallisirt und analysirt.

II. 0,1945 Säure gaben 0,4885 Kohlensäure und 0,0815 Wasser.

Herr Pilz krystallisirte die Säure nun noch zwei Mal aus Alkohol um. Diese vier Mal umkrystallisirte Säure wurde analysirt.

III. 0,1945 Säure gaben 0,485 Kohlensäure und 0,079 Wasser.

In 100 Theilen geben also diese Analysen folgende Mengen Kohlen- und Wasserstoff:

	I.	II.	III.
C	69,08	68,48	68,00
H	4,61	4,65	4,51

Das zeigt eine constante Abnahme von Kohlenstoff mit zunehmender Reinheit der Substanz.

Ich setze die Ergebnisse der Analyse des Herrn Pilz Nr. III. neben die Zahlen, welche ich mit Heldt und die Herren Schlossberger und Döpping erhalten haben:

	Pilz.	F. R. u. H.	Schl. u. D.
C	68,00	67,90	68,09	68,12
H	4,51	4,57	4,60	4,24

Berechnet.				Berechnet.			
C 20	= 120	68,18		C 28	168	69,42
H 8	= 18	4,55		H 10	10	4,12
O 6	= 48	27,27		O 8	64	26,46

Die Uebereinstimmung ist vollkommen; sie zeigt, dass die Formel von Gerhardt unmöglich die wahre Zusammensetzung der Chrysophansäure ausdrücken kann.

Herr Pilz liess Chloracetyl auf Chrysophansäure wirken. In einer Retorte wurde die Säure mit Chloracetyl übergossen und im Wasserbade gelinde erwärmt. Der Hals der Retorte war mit einem Liebig'schen Kühler verbunden, der nach aufwärts gerichtet, das Zurückfliessen des abdestillirenden Chloracetyls bezweckte.

Unter reichlicher Entwickelung von Salzsäure löste sich nach und nach die Chrysophansäure zu einer braungelben Flüssigkeit auf.

Aus dieser wurde bei einer Temperatur von 40° C. durch einen Strom von trockner Kohlensäure das Chloracetyl weggetrieben. Es bleibt eine Masse zurück, die mit wenig Aether übergossen, an diesen ein braunes Harz abgiebt, während ein hellgelber Körper als schwer löslich im Aether zurückbleibt. Durch Waschen mit kleinen erneuten Mengen von Aether lassen sich die anhängenden Harztheile entfernen. Man löst nun die hellgelbe in Aether schwer lösliche Masse in einer hinreichend grossen Aethermenge auf, und trennt die gelbe Lösung von einigen in Aether unlöslichen, bräunlichgelben Klümpchen einer schmierigen Substanz.

Die acetylirte Chrysophansäure krystallisirt aus der Aetherlösung beim Verdunsten des Aethers in kleinen hellgelben Krystallen heraus. Die Farbe ist viel lichter gelb als die der reinen Chrysophansäure. In der Mutterlauge bleiben die letzten Reste des in Aether leichter

löslichen harzigen Nebenproducts von brauner Farbe. Ii Weingeist, selbst wenn er viel Wasser enthält, sind di Krystalle der acetylirten Chrysophansäure, namentlich i der Wärme, löslich. Bei längerem Stehen einer weingeisti- gen Lösung zersetzt sich jedoch dieser Körper zum Thei in Chrysophansäure und Essigsäure.

Wegen dieser leichten Zersetzbarkeit der weingeisti- gen Lösung darf man sich des Weingeistes nicht zur Rei- nigung des Products bedienen, welches bei der Einwirkung von Chloracetyl auf Chrysophansäure entsteht. Die harz- artigen Nebenproducte sind fast unlöslich in stark wasser- haltigem Weingeist, und die Anwendung des Weingeiste wäre in dieser Beziehung der des Aethers unbedingt vor- zuziehen.

Eine Analyse der acetylirten Chrysophansäure gal folgende Resultate:

0,2125 gaben 0,5205 Kohlensäure und 0,082 Wasser oder in 100 Theilen:

C	66,81
H	4,32

Diese Zahlen zeigen, dass 4 Aeq. Acetyl an die Stell von 4 Aeq. Wasserstoff in das Anhydrid der Chrysophan- säure eingetreten sind.

Die Formel der Chrysophansäure $= C_{20}H_8O_6$ gesetzt ist ihr Anhydrid $C_{40}H_{14}O_{10}$.

$$C_{40}H_{14}O_{10} - H_4 + 4(C_4H_3O_2) = C_{56}H_{22}O_{18}.$$

Diese Formel verlangt folgende Zusammensetzung der acetylirten Säure:

		Berechnet.	Gefunden.
C_{56}	= 336	66,932	66,81
H_{22}	= 22	4,382	4,32
O_{18}	= 144	28,686	28,87
	502	100,000	100,00

Vergleichen wir die Zusammensetzung der Chryso- phansäure mit der Zusammensetzung anderer Körper welche in ihren Eigenschaften mit ihr eine grosse Aehn- lichkeit zeigen, so stellt sich heraus, dass das Purpurin aus der Krappwurzel $= C_{18}H_6O_6$ der Chrysophansäure so- wohl in vielen Eigenschaften ähnlich als auch seiner Zu- sammensetzung nach homolog ist. $C_{18}H_6O_6$ = Purpurin

unterscheidet sich von der Chrysophansäure $= C_{20}H_8O_6$ durch einen Mindergehalt von C_2H_2. Von dem Alizarin unterscheidet sich die Chrysophansäure durch ein + von 2 Aeq. Wasserstoff.

IV. Epacris.

Ich habe Herrn Tonner die Blätter von *Epacris*, welche die kais. Academie durch Vermittellung der Expedition der Novara mir zugesendet hatte, zur Untersuchung übergeben. Er hat sich, ehe die Arbeit vollendet war, behufs der Uebersiedelung an seinen Bestimmungsort genöthigt gesehen, das Laboratorium zu verlassen. In den Blättern dieser Pflanze, die leider mit dem Seewasser in Berührung gekommen waren und dadurch eine Menge Kochsalz enthielten, fand Herr Tonner neben anderen Stoffen eine sogenannte Gerbsäure und einen eigenthümlichen, in vielen Beziehungen dem Bienenwachs ähnlichen, aber sublimirbaren Körper, auf den ich bei einer anderen Gelegenheit zurückkommen werde.

Der sogenannte Gerbstoff dieser Pflanze, die in ihrer Heimath die Stelle unserer *Erica*-Arten vertritt, giebt bei der Behandlung mit Salzsäure ein prachtvoll rothes Spaltungsproduct, welches identisch ist mit dem Spaltungsproduct, welches der Gerbstoff der Rosskastanien durch Salzsäure liefert. Das Spaltungsproduct des Gerbstoffes aus *Ledum palustre*, der Leditannsäure von Willgk hat dieselbe procentische Zusammensetzung. Wir sehen also, dass eine Pflanze der Familie der Ericineen, die in unserem Klima gedeiht, denselben Stoff producirt, welcher in einer Pflanze einer nahe verwandten Familie, der der Epacrideen unter einem anderen Himmelsstriche erzeugt wird. Der Gerbstoff selbst, der in den Epacrisblättern enthalten ist, weicht dagegen von dem des *Ledum palustre* in manchen Reactionen ab, was offenbar von einer Verschiedenheit des zweiten Spaltungsproductes beider Körper abhängt. Bei der Publication der Untersuchung des Kastaniengerbstoffes, der mit Salzsäure dasselbe Spaltungsproduct liefert, werde ich auf diese Substanzen, sowie auf die

Gerbstoffe der anderen Ericineen, deren Spaltungsprod einer homologen Reihe angehören, ausführlicher zuri zukommen Gelegenheit haben.

LV.
Ueber Kreatinin.

Die lückenhaften Angaben über den Gehalt des Ha an Kreatinin haben Dr. C. Neubauer veranlasst, n nur Bestimmungen desselben zu machen, sondern a das Verhalten des Kreatinins gegen einige Verbindun zu studiren (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXIX, 27). *)

Um die Grenze kennen zu lernen, bis zu welcher Genauigkeit der Bestimmung des Kreatinins durch Ch zink reicht, hat der Verf. zunächst eine Anzahl Versu mit reinem Kreatinin gemacht. Dieses wurde gewon durch Verdampfen von 1000 Pfd. frischem Harn nahe der Siedhitze bis zu $\frac{1}{8}$ oder $\frac{1}{10}$ des Volums, Zusatz Chlorcalcium und Kalkmilch und Verdunsten des Filtı in gelinder Wärme, bis das meiste Chlornatrium auskı tallisirt war. Dann versetzte man den syrupdicken Rü stand mit einer höchst concentrirten säurefreien Chlorzi lösung, wusch den nach 3—4 Wochen entstandenen Kr tallbrei mit kaltem Wasser gut aus und zersetzte ihn ı frischem Bleioxydhydrat. Hierbei bildet sich stets etı Kreatin, von welchem das Kreatinin mit Alkohol ausge gen wurde. Die aus 3000 Pfd. Harn erhaltene Quanti Chlorzink-Kreatinin betrug 650 Grm. Berechnet man d aus die Menge Kreatinin, welche in 24 Stunden in 3—4 Pfd. Harn enthalten ist, so ergiebt sich dieselbe 0,53 Grm., wahrscheinlich zu gering, weil ein Theil Kr tinin leicht während der Operation zersetzt wird.

*) Vergl. Loebe, Beiträge zur Kenntniss des Kreatinins, d Journ. LXXXII, 170. D. Red.

Wenn Kreatin genau von Kreatinin getrennt werden soll, muss das Gemisch mit absolutem Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur digerirt werden, in der Hitze löst sich sonst stets etwas Kreatin mit auf. Die alkoholische Lösung des Kreatinins verdunstet man zur Krystallisation und wäscht die Krystalle des Kreatinins mit Alkohol aus. Solches rein erhaltenes Kreatinin wurde zur Prüfung mit Chlorzink verwendet.

Wenn etwa 0,9 Grm. desselben in 2—3 C.C. Wasser gelöst und mit absolutem Alkohol auf 160 C.C. verdünnt waren, setzte man ½ C.C. einer weingeistigen Chlorzinklösung von 1,195 spec. Gew. hinzu, liess 48 Stunden an einem kühlen Orte stehen und brachte den Niederschlag auf ein gewogenes Filtrum. Das Auswaschen mit absolutem Alkohol begann nach Abfluss der Mutterlauge. Es wurden von 100 Th. Kreatinin durchschnittlich 99,14 Th. wieder erhalten, so dass die Bestimmung so genau ist, wie die des Kaliums durch Platinchlorid.

Reines Chlorzink-Kreatinin löst sich nach directen Versuchen in 9217 Th. Alkohol von 98 p.C. bei +15—20° C. und in 5743 Th. Alkohol von 87 p.C.

Um das Kreatinin im Harn zu ermitteln, wurden etwa 300 C.C. Harn (innerhalb 24 Stunden gelassen) mit Kalkmilch und Chlorcalcium gefällt, das Filtrat im Wasserbad fast zur Trockne verdampft und noch warm mit 30—40 C.C. Alkohol von 95 p.C. gemischt. Nach 4—5 Stunden kalten Stehens filtrirte man, wusch das Filter mit wenig Weingeist nach und versetzte das Filtrat mit ½ C.C. einer weingeistigen Chlorzinklösung von 1,2 spec. Gew., indem tüchtig umgerührt wurde. Nach 3—4tägigem kalten Stehen wurde der Niederschlag abfiltrirt, mit Weingeist ausgewaschen, bis das Ablaufende nicht mehr auf Chlor reagirte, und bei 100° getrocknet gewogen.

Die Versuche, welche der Verf. mit seinem eignen Harn anstellte, ergaben, dass bei gemischter aber proteïnreicher Nahrung in 1600 C.C. während 24 Stunden gelassenen Harns etwa 1,166 Grm. Kreatinin enthalten waren, corrigirt 1,12 Grm.

Das auf diese Weise abgeschiedene Kreatinin-Chlor stellt nämlich ein gelbliches Pulver mikroskopischer geln dar, welches nicht rein ist, sondern nach dem er telten Stickstoff- und Chlorgehalt nur 94 p.C. reine bindung enthält.

Bei andern Personen stellte sich der Kreatininge des Harns ähnlich heraus. Es fand sich in 1200 C.C. einen 0,852 Grm., in 1940 C.C. eines andern 0,820 G in 1100 C.C. eines dritten 0,795 Grm., in 1000 C.C. e Knabenharns 0,427 Grm.

Hiermit sind Schottin's Angaben über den geringen Kreatiningehalt des Harns in directem W spruch und der Verf. glaubt, dass die Methode der stimmung Schottin's eine Menge desselben zerstört ehe es zur Abscheidung kam.

Verbindungen des Kreatinins.

Chlorcadmium-Kreatinin, $C_8H_7N_3O_2 + CdCl$, scheidet in feinen Nadeln aus, wenn concentrirte Lösungen b Substanzen vermischt werden. Die Krystalle sind zend und ziemlich hart und lösen sich leichter als Chlorzinkverbindung. Bei langsamem Verdunsten Schwefelsäure scheidet sich die Verbindung mit 2 At. $\dot{H}$

Salpetersaures Quecksilberoxyd-Kreatinin, $C_8H_7N_3O_2 + \dot{H}$ bildet einen schweren krystallinischen Niederschlag, auf dieselbe Weise entsteht wie die entsprechende H stoffverbindung, und daher bei der Bestimmung des H stoffs nach Liebig's Methode Beachtung verdient. Verbindung ist schwer in kaltem, leicht in heissem ser löslich und scheidet sich daraus in sternförmigen delgruppen wieder aus. Die Lösung bläut rothes Lak papier und giebt, nach Behandlung mit Schwefelwa stoff, bis zum letzten Tropfen Krystalle von salpete rem Kreatinin.

Salpetersaures Silberoxyd-Kreatinin, $C_8H_7N_3O_2$ + scheidet sich über Schwefelsäure in weissen kugel- nadelförmigen Gruppen aus und verpufft auf Platinble

Aethylkreatinin. Wenn 4 Grm. fein zerriebenes Kreatinin mit 5—6 C.C. absolutem Alkohol und etwas mehr als 1 Aeq. Jodäthyl einige Zeit auf 100° C. erhitzt wird, so löst sich dasselbe und beim Erkalten erstarrt die Flüssigkeit zu einem Krystallbrei von *Jodwasserstoff-Aethylkreatinin*, $C_{12}H_{11}(C_4H_5)N_3O_2, HJ$, welches leicht in Wasser und Alkohol, nicht in Aether sich löst. Aus Alkohol umkrystallisirt bildet es lange glänzende Nadeln, die bei 100° sich nicht verändern.

Behandelt man ihre wässrige Lösung mit Silberoxyd, so scheidet sich Jodsilber aus und die Flüssigkeit enthält eine stark alkalisch reagirende Base von bitterem Geschmack, welche nicht krystallisirt, Eisenoxyd- und Thonerde-Salze fällt und mit Salzsäure eine leicht lösliche krystallisirte Verbindung liefert. Wird diese mit Platinchlorid vermischt und concentrirt, so bilden sich prismatische Krystalle von salzsaurem Aethylkreatinin-Platinchlorid, $C_{12}H_{11}(C_4H_5)N_3O_2HCl + PtCl_2$, die bei 100° nichts an Gewicht verlieren.

Methyluramin. Durch Behandlung mit übermangansaurem Kali in alkalischer Lösung bei 50—60° C. zersetzt sich das Kreatinin ohne Ammoniakentwicklung in Oxalsäure und oxalsaures Methyluramin, welches bekanntlich Dessaignes durch Kochen des Kreatins und Kreatinins mit Quecksilberoxyd zuerst erhielt. Man sättigt das Filtrat vom Mangansuperoxyd mit verdünnter Schwefelsäure, verdunstet zur Trockne und zieht den Rückstand vollständig mit kochendem 90procentigen Weingeist aus. Die Lösung giebt beim Erkalten viel Prismen von oxalsaurem Methyluramin, welche erhitzt schmelzen und aus $C_4H_7N_3, C_2HO_4 + 2\dot{H}$ bestehen.

Salzsaures Methyluraminplatinchlorid. Wenn das vorige Salz mit Chlorcalcium zerlegt und das Filtrat concentrirt und mit Platinchlorid vermischt wird, so erhält man schöne orangegelbe Rhomboëder $C_4H_7N_3HCl + PtCl_2$.

Die Zersetzung des Kreatinins durch übermangansaures Kali geschieht nach folgender Gleichung:

$$2.(C_8H_7N_3O_2) + 8\dot{H} + 8O = 2.(C_4H_7N_3C_2HO_4) + 4\dot{H} + C_4H_2O_8.$$

Sie ist so schnell und sicher, dass zur Darst
Methyluramins diese Methode besser ist als di
stellung durch Quecksilberoxyd.

LVI.
Benzylmercaptan und Zweifach-Sc benzyl.

Die Verbindung $C_{12}H_5S_2O_4Cl$, welche gewöh
phenylchlorid heisst, von Kolbe aber Benzyls
genannt wird, hat Dr. C. Vogt (Ann. d. Chem
CXIX, 142) zum Ausgangspunkt einiger Versuc
Er beabsichtigte daraus das Aldehyd der Ben
säure ($C_{12}H_6S_2O_6$) darzustellen, erhielt aber s
Phenylsulfhydrat, $C_{12}H_5S + HS$, oder wie er es
zylsulfhydrat, eine dem Mercaptan in gewis
schaften sehr ähnliche Verbindung.

Sie bildet sich, wenn man mit einer lebh
wickelnden Mischung von Zink und verdünnte
säure das Benzylsulfonchlorid eine Zeit lang in
lässt und dann destillirt. Mit den Wasserdä
das Sulfhydrat über und im Rückstand bleibt
felverbindung des Phenyls, das Benzylbisulfid

Das *Benzylsulfhydrat*, über Chlorcalcium get
rectificirt, ist farblos, leicht beweglich, stark lic
von sehr widerlichem Geruch, 1,078 spec. Gew.
siedet bei 165° C., löst sich nicht in Wasser,
in Alkohol, Aether, Benzin und Schwefelkohl
brennt mit helleuchtender Flamme, verursach
auf der Haut, reizt in Dampfform die Augen
sacht eingeathmet Schwindel. Es löst Schwef
und besteht aus $C_{12}H_5S + HS$. Die hervorstec
genschaft desselben ist die grosse Verwandts
Quecksilber. Bringt man es mit Quecksilbero
rührung, so erhitzt es sich damit bis zum Si

andern Metalloxyden bildet es ebenfalls Verbindungen, indem Wasser austritt, nach Art der Mercaptane.

Benzylsulfid-Natrium, $C_{12}H_5S + NaS$, entsteht beim Eintragen von Natrium in Benzylsulfhydrat und ist eine in Alkohol lösliche weisse Salzmasse. Durch Einleiten von Kohlensäure in die alkoholische Lösung bildet sich ein Salz von der Zusammensetzung $\dot{N}a(C_{12}H_5S_2)C_2O_3$.

Benzylsulfid-Blei, $C_{12}H_5S_2 + PbS$, ist ein gelber krystallinischer Körper, der trocken seideglänzend, bei 120° C. zinnoberroth, bei 200° wieder gelb wird, bei 230° zu einer rothen Flüssigkeit schmilzt und gelb erstarrt. Man gewinnt es durch Fällen der alkoholischen Lösung des Sulfhydrats mit essigsaurem Bleioxyd.

Das *Kupfersalz*, auf analoge Art wie das vorige dargestellt, ist ein blassgelber Niederschlag.

Das *Quecksilbersalz*, $C_{12}H_5S + HgS$, krystallisirt aus alkoholischer Lösung in weissen feinen Nadeln von Seidenglanz. Es bildet mit Quecksilberchlorid eine Doppelverbindung $(C_{12}H_5S + HgS) + HgCl$ in weissen Blättchen, welche sich ausscheidet, wenn weingeistige Lösungen von Benzylsulfhydrat und Quecksilberchlorid mit einander vermischt werden.

Das *Silbersalz* fällt als blassgelbes krystallinisches Pulver nieder, wenn alkoholische Lösungen des Sulfhydrats und Silbernitrats vermischt werden.

Alle diese Verbindungen mit den schweren Metallen sind in Wasser unlöslich, schmelzen beim Erhitzen und werden durch concentrirte Mineralsäuren unter Freiwerden des Benzylsulfhydrats zersetzt.

Zweifach-Schwefelbenzyl, $C_{12}H_5S_2$, entsteht auf mehrfache Art, am einfachsten und schönsten durch Auflösen von Benzylsulfhydrat in weingeistigem Ammoniak und Verdunstenlassen an der Luft. Es scheidet sich dann in langen wasserhellen rhombischen Prismen (1+1axig) aus. Bei dieser Umwandlung ist sowohl die Anwesenheit des Ammoniaks als der Zutritt der Luft erforderlich, ohne dass man wüsste, in welcher Weise beide wirken.

[redacted]

Eine andere Bereitungsweise ist folgende: Man giesst das Sulfhydrat in überschüssige Salpetersäure von 1,2 spec. Gew., erwärmt gelinde bis Reaction eintritt und lässt diese sich von selbst beendigen. Dabei ist zu sorgen, dass das Gefäss mit einem aufrecht stehenden Kühler in Verbindung stehe, um verflüchtigtes Sulfhydrat wieder zurückfliessen zu lassen. Das Product der Einwirkung ist ein schweres Oel, welches beim Erkalten erstarrt, mit Wasser ausgewaschen und aus siedendem Alkohol umkrystallisirt wird. Es scheidet sich in langen glänzenden Nadeln aus.

Das Auftreten des Zweifach-Schwefelbenzyls bei der Darstellung des Benzylsulfhydrats (s. oben) deutet der Verf. so, dass die Einwirkung des Zinks auf das Benzylsulfonchlorid zuerst das Benzylbisulfid erzeuge und darnach erst das Sulfhydrat.

Endlich bildet sich auch reichlich das Zweifach-Schwefelbenzyl, wenn das Sulfhydrat mit Phosphorchlorid, PCl_5, behandelt wird.

Die Eigenschaften des Zweifach-Schwefelbenzyls sind folgende: es riecht schwach, nicht unangenehm, schmilzt bei 60° C. zu einem schwach gelblichen Oel, löst sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol und Aether, ist schwer flüchtig, aber unzersetzt destillirbar. In einer Mischung von Zink und Schwefelsäure verwandelt es sich in Benzylsulfhydrat, dessen Anwesenheit durch die Gelbfärbung eines mit Bleizucker getränkten Papiers sogleich wahrnehmbar ist.

Lässt man Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. in gelinder Wärme so lange auf Zweifach-Schwefelbenzyl wirken, bis dieses sich gelöst hat, so liefert die Lösung beim Verdampfen grosse Krystallblätter von Benzinschwefelsäure, welche an der Luft zerfliessen. Das Zinksalz derselben krystallisirte gut und bestand aus $\dot{Zn}C_{12}H_5S_2O_5 + 6\dot{H}$.

Es war zu erwarten, dass die Chloride derjenigen organischen Säuren, welche der Benzinschwefelsäure analog sind, auf ähnliche Weise sich verhalten würden, und bei Versuchen mit der äthylschwefligen Säure hat der Verf. diese Vermuthung bestätigt gefunden. Es wurde die

durch Oxydation des Schwefelcyanäthyls dargestellte äthylschweflige Säure, an Natron gebunden, mit Phosphorchlorid destillirt und das dabei erhaltene Chlorid (von etwa 160° Siedepunkt und senfölähnlichem Geruch) $C_4H_5S_2O_4Cl$ mit Zink und Schwefelsäure digerirt. Sofort zeigte das entweichende Gas den Geruch und die Reactionen des Mercaptans.

LVII.

Benzylschweflige (phenylschweflige) Säure.

Eine der methylschwefligen Säure, welche Hobson entdeckte und Methyldithionsäure nannte (s. dies. Journ. LXXIII, 441) analoge Säure hat Dr. W. Kalle (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXIX, 153) erhalten, indem er Benzylsulfonchlorid ($C_{12}H_5S_2O_4Cl$, sonst Sulfophenylchlorid genannt) mit Aethylzink in Wechselwirkung setzte. Es trat hierbei eine ungewöhnliche Zersetzung ein, indem Chloräthyl entwich und das Radical des Chlorids Sauerstoff an das Zink abtrat:

$$\underbrace{C_{12}H_5S_2O_4Cl}_{\text{Sulfophenylchlorid.}} + C_4H_5Zn = C_4H_5Cl + \underbrace{\dot{Z}nC_{12}H_5S_2O_3}_{\text{phenylschwefligsaures Zinkoxyd.}}$$

Man vermischt reines Benzylsulfonchlorid mit wasser- und alkoholfreiem Aether in einem mit trockner Kohlensäure gefüllten Gefäss und giesst portionsweise Aethylzink hinzu, indem man jedesmal die Erwärmung und Absetzung eines weissen Pulvers abwartet. Zuletzt verjagt man bei 100° den Aether und zersetzt das überschüssige Aethylzink durch Wasser, worin das weisse Pulver unlöslich ist. Dieses besteht aus einem basischen Zinksalz, welches man in heisser Salzsäure löst, und beim Erkalten scheidet sich die freie Säure in schönen langen weissen Prismen aus. Von einem beigemengten Oel lassen sie sich durch Abgiessen und einmaliges Umkrystallisiren leicht befreien. Die über Schwefelsäure getrockneten Krystalle bestehen

aus $C_{12}H_6S_2O_4$, worin 1 At. Wasserstoff durch Metalle vertreten wird. Sie sind geruchlos, reagiren und schmecken stark sauer, schmelzen unter 100° C. und zersetzen sich schon von 100° an. In kaltem Wasser lösen sie sich schwer, in kochendem leicht, ebenso in Alkohol und Aether. An der Luft oder in lufthaltigen Gefässen zerfliessen sie und wandeln sich in Benzinschwefelsäure um.

Die Salze der benzylschwefligen Säure lösen sich alle in Wasser, einige auch in Alkohol.

Das *Ammoniaksalz* krystallisirt in farblosen seideglänzenden Blättchen und ist leicht in Wasser, schwer in Alkohol, wenig in Aether löslich.

Das *Barytsalz* bildet Krystallwarzen, $\dot{B}aC_{12}H_5S_2O_3$, die in Wasser leicht, in Alkohol weniger leicht sich lösen.

Das *Kupfersalz* scheidet sich in gelblichgrünen atlasglänzenden Blättchen aus der sehr stark eingedampften Lösung aus.

Das *Zinksalz* erhält man aus dem bei der Bereitung der Säure niederfallenden weissen Pulver durch Behandlung mit Kohlensäure und Eindampfen des Filtrats. Es ist in kaltem und heissem Wasser ziemlich gleich löslich und krystallisirt in schiefen rhombischen Tafeln $\dot{Z}nC_{12}H_5S_2O_3$. In Alkohol und Aether löst es sich nur wenig.

Das *Silbersalz* scheidet sich aus der heissen Lösung in atlasglänzenden Blättern aus und ist nur wenig in kaltem Wasser löslich. Vermischt man die wässerige Säurelösung mit Silbernitrat, so fällt es als käsiger Niederschlag.

Andere Methoden, die bequemer und ergiebiger für die Darstellung der benzylschwefligen Säure gewesen wären, vermochte der Verf. nicht aufzufinden. Denn reducirende Mittel, wie Kupfer, auf die Benzinschwefelsäure oder Wasserstoff auf das Benzylsulfonchlorid wirken zu lassen, führte eben so wenig zum Ziel wie die Behandlung des letztern mit Eisenfeile und Essigsäure. Hierbei bildete sich aus dem Benzylsulfonchlorid benzinschwefelsaures Eisenoxydul in 6seitigen Tafeln.

Bringt man benzylschweflige Säure in Berührung mit Zink und Schwefelsäure, so verwandelt sie sich in Benzylsulfhydrat (s. Vogt in vorstehender Abhandlung) $C_{12}H_8S_2O_4 + 4H = (C_{12}H_5S + HS) + 4\dot{H}$.

LXIII.

Verbindungen der Metallsalze der Pikrinsäure mit Ammoniak.

Die Untersuchung über diesen Gegenstand, welchen Cary Lea schon früher (s. dies. Journ. LXXVII, 378) behandelt hat, ist von ihm wieder aufgenommen (Sillim. Am. Journ. XXXI. Nr. 91. p. 78). Er hat eine Reihe Salze dargestellt, welche die in Ammoniak löslichen Metallzalze nebst Ammoniak enthalten. Ihre Darstellungsweise ist folgende. Eines der fraglichen Metallsalze wird zu einem Ammoniakdoppelsalz gemacht und dieses mit überschüssigem Aetzammoniak vermischt und hierauf mit einer kalt gesättigten Lösung von pikrinsaurem Ammoniak, jedoch so, dass stets das erstere Salz vorwaltet. Denn wenn überschüssiges pikrinsaures Alkali in eine alkalische Lösung eines andern Salzes kommt, schlägt sich das pikrinsaure Alkali als solches nieder. Daher sind die dargestellten Verbindungen leicht mit etwas pikrinsaurem Ammoniak verunreinigt.

Die in Rede stehenden Salze sind zum Theil sehr leicht zersetzlich und vertragen das Auswaschen mit Wasser nicht, meistens verpuffen sie beim trocknen Erhitzen und fast alle werden durch kochendes Wasser im Uebermaass zersetzt. Sie scheiden sich als schwerlöslich sofort aus.

Folgendes sind die dargestellten Verbindungen.

Das *Silbersalz*, mit verdünntem Ammoniak ausgewaschen, bildet einen krystallinischen hellgelben Niederschlag

der über Schwefelsäure getrock
besteht und zu der beständig
Es löst sich leicht in heisse
und krystallisirt daraus in Na

Das *Kupfersalz*, mit stark
Ammoniak und darnach mit
gewaschen, bildet schön bla
einer Schattirung ins Gelbli
$2NH_3, \dot{Cu}C_{12}H_2(NO_4)_3O$ und
Platinblech.

Das *Kobaltsalz* bildet eine
tallinischen Niederschlag, 2.N
cher sich im feuchten Zustan
er nicht gut ausgewaschen
etwas beim Erhitzen.

Das *Zinksalz* scheidet sic
tern aus, die beim Waschen
moniak leicht sich zersetzen.
len, welche sich der Form
nähern, aber auch wohl al
betrachtet werden können, d
dere 1 Atom Ammoniak mit
vereinigt enthält.

Das *Cadmiumsalz*, welche
ist, hat auch ganz analoge
pufft auf Platinblech mit grü

Das *Chromoxydsalz* bildet
von grüner Farbe, deren An
den Resultat führte. Bei Be
der Verf. eine Beobachtung,
Frémy's Angaben steht.
lösung gekocht und dann mi
und hierauf mit überschüssig
so entsteht keine Fällung, so
sung, die in gut verschlosse
zersetzt aufbewahrt werden k

Die ammoniakalischen S
Eisenoxyduls liefern mit pikri

dene krystallinische Salze, die zu unrein zur Analyse sind und sich zu leicht zersetzen.

Ammoniakalische Bleisalzlösung giebt bei Zusatz von pikrinsaurem Ammoniak nur das 4basige, pikrinsaure Bleioxyd, welches Marchand dargestellt hat.

Die Analyse sämmtlicher Salze wurde in folgender Weise vom Verf. ausgeführt: Man dampfte das Salz mit Salzsäure zur Trockne, zog die Pikrinsäure durch öftere Behandlung mit Aether aus, destillirte aus dem Rückstand mit Kali das Ammoniak ab und bestimmte im Retorteninhalt die Metalloxyde wie gewöhnlich. Bisweilen wurde auch das Ammoniak in dem mit Salzsäure erhaltenen Product mittelst Platinchlorid ermittelt.

LIX.

Ueber Nachweisung kleiner Mengen oxalsauren Kalkes durch salpetersaures Silberoxyd und einige Eigenschaften desselben.

Von

E. Chevreul.

(Compt. rend. t. XLVIII, p. 713 und p. 969.)

Ich habe die Gegenwart von oxalsaurem Kalk im Schweisse der Schaf- und Alpacawolle nachgewiesen, indem ich den oxalsauren Kalk durch kohlensaures Kali zersetzte, das entstandene oxalsaure Kali in salpetersaures Kali und oxalsaures Blei verwandelte und endlich das oxalsaure Blei durch Schwefelsäure zersetzte. Dieses Verfahren ist aber ziemlich umständlich, ein viel einfacheres besteht darin, den oxalsauren Kalk durch vorsichtig geschmolzenes und dann in Wasser gelöstes salpetersaures Silberoxyd umzuwandeln in salpetersauren Kalk und oxalsaures Silberoxyd.

1 Th. bei 40° getrockneter oxalsaurer Kalk mit 2 At Wasser erfordert 2,07 geschmolzenes salpetersaures Silbe und 20 Th. Wasser. Um mehrere Grammen Oxalat voll ständig umzuwandeln, genügt eine Reaction von 1—3 Stunden bei nahe 100° oder ein Zerreiben während einige Minuten von mehreren Centigrm. oxalsauren Kalkes mi salpetersaurer Silberlösung, um eine vollständige Umwandlung in oxalsaures Silber zu erzielen. Das einmal erhaltene oxalsaure Silber, gut gewaschen und mit sehr schwacher Salzsäure befeuchtet, verwandelt sich in unlösliche Chlorsilber und in freie Oxalsäure, die leicht krystallisir erhalten werden kann.

Bis jetzt fand ich im Wollschweiss folgende 4 Bestandtheile: kohlensauren Kalk, phosphorsaure Ammoniak Magnesia, ein Silicat, oxalsauren Kalk. Auch noch ein fünfte Substanz konnte in ausserordentlich geringer Meng nachgewiesen werden, ich habe sie noch nicht näher untersucht, vielleicht ist sie ein Gemenge aus einigen de genannten Verbindungen.

Nachdem der Wollschweiss mit neutralen Mitteln ausgezogen war, behandelte ich ihn mit durch Salpetersäure angesäuertem Wasser und fällte das Filtrat mit Ammoniak den entstehenden schwach gefärbten krystallinischen Niederschlag hielt ich für phosphorsaure Ammoniak-Magnesia, um so mehr, als er beim Erhitzen Ammoniak gab, da aber weder Phosphorsäure noch Magnesia, wohl aber Kalk darin nachgewiesen werden konnte, so vermuthete ich, es sei im Wollfett eine stickstoffhaltige organische Säure vorhanden, und suchte diese aus dem Kalksalz durch Salzsäure zu isoliren, erhielt aber nur kleine Krystalle, die alle Eigenschaften eines sauren Kalksalzes besassen. Ich musste hiernach, obwohl viele Eigenschaften nicht zutrafen, namentlich die Ammoniakentwicklung beim Erhitzen dagegen sprach, dennoch vermuthen, das vorliegende Salz sei oxalsaurer Kalk, und in der That erwies es sich auch so, denn es konnte durch Behandlung dieses Salzes aus dem Wollschweisse mit salpetersaurem Silberoxyd vollkommen krystallisirte Oxalsäure dargestellt werden.

Diese Beobachtungen veranlassten mich, die Eigenschaften des aus Oxalsäure und Kalk dargestellten oxalsauren Kalkes näher zu untersuchen.

1 Grm. oxalsaurer Kalk wurde durch Behandlung mit 1 Grm. in mehreren Hektogrm. Wasser gelöster Schwefelsäure durch Concentrirung vollständig zersetzt, so dass durch Alkohol reine Oxalsäure ausgezogen werden kann.

Als 1 Gr. oxalsaurer Kalk in 1 Liter Salzsäure enthaltendem Wasser gelöst, durch Ammoniak gefällt und der Niederschlag nach dem vollständigen Auswaschen der Destillation unterworfen wurde, gab er durch Lakmus oder durch Platinchlorid nachweisbares Ammoniak.

Mässig verdünnte Salzsäure bildet aus neutralem oxalsauren Kalk beim Concentriren und Erkalten ein saures Kalkoxalat.

Es folgt also hieraus:

1) Dass die Schwefelsäure den oxalsauren Kalk bei einer 100° nahe liegenden Temperatur vollständig zerlegt, ohne dass die Oxalsäure dabei zersetzt wird.

2) Dass der oxalsaure Kalk nach dem Lösen in Salzsäure und Fällen mit Ammoniak eine Verbindung giebt, die bei der Destillation Ammoniak entwickelt.

3) Dass auch nicht concentrirte Salzsäure aus dem neutralen Oxalat ein saures bildet.

Aus 1) scheint aber zu folgen, dass der oxalsaure Kalk durch Ammoniak zersetzt wird, obwohl ich nicht behaupten kann, ob diess schon durch öfteres Waschen, besonders in der Wärme gelingt.

Ferner scheint aus 2) hervorzugehen, dass ein Bioxalat des Kalkes existirt, aber auch hier kann nicht behauptet werden, ob die überschüssige Säure nicht durch Wasser, besonders kochendes, ausgezogen werden kann.

LX.

Umwandlung des ölbildenden Gase: sammengesetzte organische Säu

Von

Ad. Würtz.

(Compt. rend. t. LI, p. 162.)

Nachdem mir die Umwandlung des Glykols säure und Oxalsäure, sowie die des Propylglyko: säure gelungen war, sprach ich in meiner A über die Glykole die Ansicht aus, dass dies Verbindungen als die Alkohole zweiatomiger gesehen werden können.

Die nachfolgenden Thatsachen sind eine t tigung und weitere Entwicklung dieser Anscha und verbreiten zugleich einiges Licht über die (der zusammengesetzten Säuren.

Die Glykolsäure, Milchsäure und Oxalsäu von den Glykolen durch ähnliche Reactionen v wandlung des Alkohols in Essigsäure und sin Säuren in ihrer Constitution. Anders verhält den durch oxydirende Reactionen aus den zu setzten Glykolen oder Polyäthylenalkoholen Säuren.

Durch Oxydation des Diäthylenalkohols C C

hielt ich eine mit der Aepfelsäure isomere S unter denselben Umständen aus dem Triäth

$$\left.\begin{matrix}C_2H_4\\C_2H_4\\C_2H_4\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$$ eine noch zusammengesetztere Säure.

Die Oxydation des Diäthylenalkohols gel mit Platinschwarz oder mit Salpetersäure, in Fall ist die Reaction sehr lebhaft unter stürmi wicklung von rothen Dämpfen. Die saure Flüssigk beim Verdampfen zur Trockne zur krystallinisch

Ich habe diese Krystalle in Wasser wieder gelöst und die saure Flüssigkeit mit Kalkmilch gesättigt, zum Kochen erwärmt und einen Niederschlag von oxalsaurem Kalk abfiltrirt, das Filtrat gab beim Erkalten ein in langen glänzenden Nadeln krystallisirendes Kalksalz. Bei 170° getrocknet haben diese Krystalle die Zusammensetzung des neutralen, trocknen äpfelsauren Kalks. Sie bestehen aus $C_4H_4Ca_2O_5 + 6$ Atome Krystallwasser, welche sie gegen 160° vollkommen verlieren und sind fast unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in kochendem. Die im Sieden gesättigte Lösung giebt mit concentrirter salpetersaurer Silberoxydlösung einen reichlichen, weissen und körnigen Niederschlag, der sich beim Erkalten noch vermehrt, von der Zusammensetzung $C_4H_4Ag_2O_5$, wie das äpfelsaure Silberoxyd.

In Wasser vertheilt und durch Schwefelwasserstoff zersetzt, giebt dieses Silbersalz eine sehr saure Flüssigkeit, aus welcher sich, wenn sie genügend concentrirt ist, grosse Krystalle der neuen Säure ausscheiden. Diese sind grosse rhombische Prismen, von deutlich saurem Geschmack, sehr löslich in Wasser und in Alkohol und haben die Zusammensetzung $C_4H_6O_5 + H_2O$.

Sie verwittern langsam an der Luft unter Verlust von 1 At. Krystallwasser und geben dieses schnell bei 100° oder in der Leere ab. Wenn man die trockne Säure auf 148° erhitzt, schmilzt sie und erstarrt beim Erkalten krystallinisch; bei höherer Temperatur, zwischen 250 und 270°, zersetzt sie sich unter Entwicklung eines Gasgemisches, das nur sehr wenig Kohlensäure enthält und welches mit blauer Flamme brennt. Der über freiem Feuer destillirte Rückstand giebt eine dicke, stark saure Flüssigkeit, die nach einiger Zeit zu einer krystallinischen Masse erstarrt, welche eine wahre Brenzsäure ist.

Alle diese Eigenschaften unterscheiden die neue Säure genügend von der Aepfelsäure. Sie nähert sich dieser Säure aber noch durch die Eigenschaft, beim Schmelzen mit Kalihydrat unter Entwickelung von Wasserstoff in Essigsäure und Oxalsäure zu zerfallen:

$$C_4H_4K_2O_5 + KHO = C_2K_2O_4 + C_2H_3KO_2 + H_2.$$

Theilt man eine concentrirte Lösung der neuen Säure in zwei gleiche Theile, sättigt den einen mit Kali und fügt den andern zu, so entsteht sogleich ein Niederschlag eines sauren in Wasser wenig löslichen Salzes, ähnlich dem Weinstein.

Dieses Salz ist wasserfrei, besteht aus $C_4H_5KO_3$, schwärzt sich beim Erhitzen in einer Röhre, indem es nach verbranntem Zucker riecht. Die Lösung schimmelt an der Luft.

Wahrscheinlich ist diese neue Säure identisch oder isomer mit der von Heintz als Nebenproduct bei der Darstellung der Glykolsäure mittelst Monochloressigsäure und Natronhydrat erhaltenen Säure.

Die Oxydation des Triäthylenalkohols durch Salpetersäure geht unter denselben Erscheinungen wie beim Diäthylenalkohol vor sich. Durch Neutralisiren der entstandenen Säuren mit Kalk erhielt ich zwei Kalksalze: Das eine, wenig löslich in kaltem Wasser, war mit dem soeben beschriebenen identisch; das andere, viel löslicher in Wasser, krystallisirte in seideglänzenden Büscheln, ähnlich dem Amianth, und hat im trocknen Zustande die Zusammensetzung $C_6H_8Ca_2O_8$.

Die wässrige Lösung dieses Kalksalzes giebt mit Silberlösung einen weissen Niederschlag, der durch Schwefelwasserstoff zersetzt die neue Säure als nicht krystallisirende, beim Verdampfen syrupartig werdende Masse zurücklässt.

Wenn man die Zusammensetzung der Polyäthylenalkohole mit derjenigen der Säuren vergleicht, welche sie durch Oxydation geben, so ergeben sich sehr einfache Beziehungen, ähnlich denen zwischen Alkohol und Essigsäure: eine gewisse Menge Wasserstoff tritt aus und wird durch eine äquivalente Menge Sauerstoff ersetzt.

Wenn das Glykol oder der Aethylenalkohol sich durch Oxydation in Glykolsäure umwandelt, so kann man annehmen, dass das Radical Aethylen, C_2H_4, in Glykolyl, C_2H_2O, übergeht. Ebenso kann man bei Oxydation des Diäthylenalkohols annehmen, dass sich beide Radicale im Aethylen in Glykolyl umwandeln. Der Diäthylenalkohol wird so zur

Diglykolsäure. Die aus dem Triäthylenalkohol erhaltene Säure derivirt von der Diglykolsäure durch ein ebenso einfaches Verfahren: die beiden Radicale Aethylen gehen in Glykolyl über, während das dritte unverändert bleibt. Man erhält so die *Diglykoläthylensäure.* Folgende Formeln zeigen diese Beziehungen:

$$\left.\begin{matrix}C_2H_4\\H_2\end{matrix}\right\}O_2. \qquad \left.\begin{matrix}C_2H_2O\\H_2\end{matrix}\right\}O_2.$$

Glykol. Glykolsäure.

$$\left.\begin{matrix}C_2H_4\\C_2H_4\\H_2\end{matrix}\right\}O_2. \qquad \left.\begin{matrix}C_2H_2O\\C_2H_2O\\H_2\end{matrix}\right\}O_2.$$

Diäthylenalkohol. Diglykolsäure.

$$\left.\begin{matrix}C_2H_4\\C_2H_4\\C_2H_4\\H_2\end{matrix}\right\}O_4. \qquad \left.\begin{matrix}C_2H_4\\C_2H_2O\\C_2H_2O\\H_2\end{matrix}\right\}O_4.$$

Triäthylenalkohol. Diglykoläthylensäure.

Diese Formeln sind nicht die einzigen, durch die man die Art der Ableitung dieser Säuren darstellen kann.

An Stelle der 2 At. Glykolyl dieser Säuren könnten sie 1 At. Oxalyl und 1 At. Aethylen enthalten, ihre Constitution würde dann auf folgende Weise ausgedrückt werden können:

$$\left.\begin{matrix}C_2H_4\\C_2O_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_2 \text{ und } \left.\begin{matrix}C_2H_4\\C_2H_4\\C_2O_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_4.$$

Man begreift, dass sich auch andere Säuren durch Oxydation der Polyäthylenalkohole bilden können.

Ich bemerke, noch schliesslich, dass die im Vorstehenden beschriebenen Säuren die Molekularzusammensetzung und die Eigenschaften der eigentlichen Pflanzensäuren haben und auf synthetischem Wege erhalten worden sind mit Hülfe des ölbildenden Gases, welches nach einander umgewandelt wurde in Aethylenbromür, Glykol und in Aethylenoxyd. Durch Condensation aller ihrer Elemente konnten das Aethylenoxyd und das Glykol in Polyäthylenalkohole umgewandelt werden, und diese endlich in Diglykol- und Diglykoläthylensäure.

LXI.

Ueber Oenanthsäure und deren Aetl

Die schon früher ausgesprochene Behauptu
Journ. LXXXI, 191), dass die vermeintliche Oer
deren Aether die sogen. Blume der Weine
sollte, nicht existire, belegt nun A. Fischer
Chem. u. Pharm. CXVIII, 307) mit analytischen

Das Material, durch dessen Zerlegung jene
gung gewonnen ist, war von Lichtenberg zu
bezogen, welcher den sogen. Oenanthäther fal
aus den Weintrestern darstellt.

Das Resultat der Untersuchung ist folgende
genannte Oenanthsäure, welche im Weinfuselöl
ist, besteht aus einem Gemisch von Caprinsäur
prylsäure, erstere in überwiegender Menge.

Das rohe Weinfuselöl war klar, durch Kupfe
gefärbt, von betäubendem Geruch. Der Sied
nicht constant. Von 220°, wo es zu sieden a
246°, wo das Thermometer ein wenig constant
die Temperatur rasch, zuletzt erhöhte sie sich b
und hierbei blieb in der Retorte ein kalt erstar
färbtes Fett. Das Destillat, mit Soda geschüt
Chlorcalcium entwässert und fractionirt des
zwischen 230° und 246° die Zusammensetzung
gonsauren Aethers $C_4H_5O, C_{18}H_{17}O_3$ zu erkenn
punkt 225—228°. Der Antheil zwischen 246—
eine wesentlich abweichende Zusammensetzung
musste daher auch das erste Product mit miss
Augen ansehen. Der Verf. beschloss daher,
Zersetzungen des rohen Oenanthäthers mitte
hydrats erhaltenen Salze genauer zu untersu
schied die Säuren daraus durch fractionirte Fäll

Das Gemisch der rohen Säuren, eine schm
angenehm riechende Fettmasse, löste man in
sättigte mit Natron ab und fällte nach und n
concentrirte weingeistige Lösungen von essigsau
So erhielt man 9 verschiedene Barytsalze, die

kochendem Wasser umkrystallisirt wurden. Von diesen hatten, die 6 ersten und die 3 letzten gleichen Barytgehalt, aber in keinen von beiden stimmte derselbe mit dem des önanthsauren oder des pelargonsauren Baryts überein, vielmehr entsprach der der ersteren der Zusammensetzung des caprinsauren (31,94, gefunden 31,73) und der der letzteren der Zusammensetzung, des caprylsauren (36,19, gefunden 36,22) Baryts.

Nach der Trennung des schwerlöslichen caprinsauren von dem leichter löslichen caprylsauren Baryt und Reinigung beider, zersetzte man jedes Salz für sich und schied die Säuren ab.

Die *Caprinsäure* schied sich aus ihrer alkoholischen Lösung bei Zusatz von Wasser in feinen Nadeln aus, die in kaltem Wasser gar nicht, in kochendem nur wenig, in Aether und Alkohol leicht sich lösen. Geruch nach Schweiss. Schmelzpunkt 29,5°. Siedepunkt 264°. Unzersetzt flüchtig. Zusammensetzung $C_{20}H_{20}O_4$.

Das *Barytsalz*, $C_{20}H_{19}BaO_4$, bildet weisse, fettglänzende, leichte Blättchen, die in kochendem Wasser zusammenbacken und sich sehr schwer lösen.

Das *Kalksalz* gleicht dem Barytsalz, ist aber etwas leichter in Wasser löslich.

Der *Aethyläther*, $C_{24}H_{24}O_4$, siedet bei 243—245° und färbt sich dabei gelblich. Spec. Gew. 0,862. Angenehm obstartig riechend.

Caprylsäure erstarrt bei + 9°, schmilzt bei 13° C. Spec. Gew. 0,901 bei +18°, riecht nach Schweiss, löst sich wenig in Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether; ihr Dampf reizt die Schleimhäute der Augen stark. Zusammensetzung $C_{16}H_{16}O_4$.

Das *Barytsalz* bildet fettglänzende Blättchen, $C_{16}H_{15}BaO_4$, dem caprinsauren sehr ähnlich, aber leichter löslich.

Die Mutterlauge, aus welcher zuletzt der caprylsaure Baryt so viel als möglich auskrystallisirt war, gab zwar noch Andeutungen von der Anwesenheit der Buttersäure, aber die geringe Menge gestattete nicht genaue Constatirung.

LXII.
Zersetzung des Mannits durch Pla

Die schon von Döbereiner gemachte Be dass der Mannit durch Platinmohr in eine nich Säure umgewandelt werde, hat mit Bezug auf di Untersuchungen Berthelot's über die An Mannits mit dem Glycerin, v. Gorup-Bess anlasst, die Natur jener Säure näher zu studire Chem. u. Pharm. CXVIII, 257).

Es hat sich dabei herausgestellt, dass weder Glycerinsäure, noch Zuckersäure sei, so eigenthümliche, welche der Verf. *Mannitsäure* n dass sich bei diesem Zersetzungsproduct ein fähiger Zucker, *Mannitose*, ferner Kohlensäure, säure und eine nicht näher bestimmbare, dem ähnliche Substanz, bilden.

Der zu den Versuchen bestimmte Mannit w mehrmaliges Krystallisiren aus Alkohol rein so dass er weder Asche hinterliess, noch alkalis oxydlösung reducirte.

Wenn man 1 Gewichtsth. Mannit mit 2 schwarz zusammenreibt, dann mit Wasser du und unter *steter* Erneuerung des verdunstete lange Zeit bei 30—40° erhält, so verwandelt sic nit in eine schwach gelbliche oder farblose Flüssigkeit, aus welcher durch Bleiessig die M niedergeschlagen wird. Das Filtrat davon verw zur Darstellung des Zuckers.

Das Bleisalz der Mannitsäure wird durch wasserstoff zersetzt und das Filtrat vom Schw fangs im Wasserbade, und sobald die Flüssigk färben beginnt, unter der Luftpumpe eingeda diese Weise erhält man schliesslich die Mann einen schwach gelblichen sauren Syrup, der Weise zum Krystallisiren zu bringen ist. Die Sä kein einziges krystallisirbares Salz und wird Bleiessig (weiss), ammoniakalische Kupferoxydlös

und Quecksilberoxydulsalz mit Ammoniakzusatz (weiss und dann grau) gefällt); Silbersalze und alkalische Kupferoxydlösung werden durch sie bei gelindem Erwärmen reducirt.

Sie löst sich in Wasser und Alkohol in allen Verhältnissen, aber nicht leicht in Aether. Bei 80° C. beginnt ihre Zersetzung, sie wird braun und endlich schwarz und entwickelt dabei beständig Gasblasen. Auf Platinblech bläht sie sich beim Erhitzen auf, entzündet sich und verbrennt mit Caramelgeruch unter Hinterlassung leicht verbrennlicher Kohle.

Die Eigenschaften der Säure verboten eine Analyse und die ihrer Salze, welche selten von constanter Zusammensetzung waren, geben wenig Hoffnung für zuverlässige Schlüsse aus den Analysen. Inzwischen gaben wenigstens eine Anzahl Analysen vom Kalksalz, Bleisalz, Silber- und Kupferoxyd-Salz, bei denen Säure und Salz von verschiedenen Bereitungsweisen verwendet wurden, so viel Aufschluss, dass man die Formel der Säure vorläufig auf $C_{12}H_{12}O_{14}$, als einer zweibasigen, fixiren darf, vorbehaltlich weiterer Bestätigung.

Das *Kalksalz*, $C_{12}H_{10}Ca_2O_{14}$, wurde durch Absättigung der Säure mit kohlensaurem Kalk in gelinder Wärme, Ausfällen mit Weingeist von 0,82 sp. G. und Auswaschen des gelblichweissen Niederschlags mit Alkohol bereitet. Durch nochmaliges Lösen in Wasser und Fällen mit Weingeist wurde es gereinigt und stellte nach dem Trocknen ein erdiges weisses Pulver dar, welches sich nur zum Theil in Wasser löst und damit gekocht harzig bräunlich wird. Es verliert bei 100° Wasser, anscheinend jedoch nur hygroskopisches.

Das *Bleisalz* wird nur auf eine Weise neutral erhalten, wenn man die Säure mit Bleioxyd kocht und heiss filtrirt. Dann scheidet sich das Salz körnig beim Erkalten aus; ein grosser Theil aber zersetzt sich und bleibt ungelöst. Die Zusammensetzung desselben ist $C_{12}H_{10}Pb_2O_{14}$.

Das *Silbersalz* kann durch doppelte Zersetzung sehr concentrirter Lösungen von mannitsaurem Kali oder Kalk und Silbernitrat dargestellt werden; es muss der käsige Niederschlag sofort filtrirt und mit kaltem Wasser ausge-

waschen werden, sonst schwärzt er sich schnell.
net ist er hell olivengrün und besteht aus $C_{12}H$

Das *Kupfersalz* ist nur sehr schwer neutral
ten und es lässt sich keine sichere Vorschrift
Bereitung angeben. Das zur Analyse verwende
durch Auflösen des grünen kohlensauren Kupfe
der Säure und Verdampfen im Vacuo dargestell
eine glänzende Masse, die sich in Schuppen
Schale abblättert und aus $C_{12}H_{10}Cu_2O_{14}$ besteht.

Die Versuche, das Kali-, Baryt- und Cadmiu
gewinnen, waren erfolglos, ebenso die, saure S
Art der zuckersauren darzustellen.

Vorausgesetzt, die obige Formel für die Ma
sei richtig, so verhält sich diese zum Mannit
Zuckersäure wie die Glykolsäure zum Glykol
Oxalsäure, und man dürfte erwarten, dass sic
säure leicht aus Mannit und Salpetersäure als ir
res Oxydationsproduct werde erhalten lassen, da
lich durch Behandlung des Mannits mit Sal
Zuckersäure entsteht. Die Versuche gaben aber
erwartete Resultat; auch bildete sich erst Zu
wenn Mannit längere Zeit mit Salpetersäure geko

Der *Zucker*, *Mannitose*, welcher bei der oben
Zersetzung des Mannits entsteht, ist nach Entfe
Bleis durch Schwefelwasserstoff mit Essigsäure
anderen Materie gemengt, und zu seiner rein
stellung ist es besser, die Mannitsäure an Kalk
als Kalksalz durch Alkohol wiederholt auszufälle
Filtrat einzuengen. So erhält man einen gelblich
der auf keine Weise krystallisirt und *optisch inac*
reducirt in der Kälte alkalische Kupferoxydlös
schwärzt Wismuthoxyd, reducirt Silbersalze, f
mit Galle und Schwefelsäure purpurroth, wird
wärmte Kalilauge braunroth und zerfällt mit Bi
fort in Alkohol und Kohlensäure. Aus weingeis
sungen schlägt Kali eine halbflüssige gelbliche V
nieder, die 11,27 p.C. Kali ($=\dot{K}(C_{12}H_{12}O_{12})_2$) ent
Kochsalz gab er keine Verbindung.

Sowohl die Analyse des entfärbten und im Vacuo verdampften Syrups, als die der Zersetzungsproducte durch Hefe wiesen aus, dass nur etwa ¼ der Masse aus Zucker bestand. Die übrigen ¾ konnten der Analyse zufolge in ihrer Zusammensetzung nicht weit entfernt davon sein, aber die Eigenschaften waren ganz andere. Eine Trennung des Zuckers von dieser Substanz war nicht möglich; der Verf. meint sie sei möglicherweise Mannitan $C_{24}H_{24}O_{20}$.

LXIII.
Ueber die Einwirkung des Broms auf die Buttersäure.

Von

R. Schneider.

(Aus d. Ber. d. Königl. Preuss. Acad. d. Wissensch. zu Berlin. Mai 1861.)

Der Verf. ist seit längerer Zeit mit einer ausführlicheren Untersuchung über das Verhalten des Broms zur Buttersäure beschäftigt. Obgleich es ihm bis jetzt nicht möglich gewesen ist, diese Untersuchung völlig zu beendigen, so findet er sich doch bewogen, die Resultate, zu denen er gelangt ist, schon jetzt mitzutheilen, um so mehr, als nach einer im soeben erschienen Maiheft der Annalen der Chemie und Pharmacie enthaltenen Notiz von Gorup-Besanez der betreffende Gegenstand anderweitig bearbeitet wird. (Vergl. die Notiz p. 474.)

1) *Monobrombuttersäure.*

Man erhält diese Verbindung, wenn man ein Gemisch aus 1 Aeq. Buttersäure und 2 Aeq. Brom in starken zugeschmolzenen Röhren 3—4 Stunden im Oelbade auf 140—150° erhitzt. Um sicher die Bildung höherer Bromsubstitutionsproducte zu vermeiden, ist es rathsam, die

Buttersäure im geringen Ueberschuss anzuwenc
2 Vol. dieser auf 1 Vol. Brom.

Der Verf. hat auf diese Weise allmählich
Brom auf 120 Grm. Buttersäure einwirken lasse:

Werden nach beendigter Reaction die Röhrei
so entweicht bromwasserstoffsaurer Dampf mit e
artiger Heftigkeit. Man mässigt diese dadurch,
die Röhren vor dem Oeffnen stark erkaltet.

Nach dem Entweichen des Bromwasserstof
der Inhalt der Röhren aus einer dunkelweinge
sigkeit von der Consistenz eines dünnen Oeles.
der Hauptsache nach Monobrombuttersäure. Di
wenn man bei der Darstellung einen Uebers
Buttersäure angewandt hatte, durch diese so
etwas zurückgehaltene Bromwasserstoffsäure ve
Durch wiederholtes Schütteln mit Wasser, worin
brombuttersäure zwar nicht unlöslich aber docl
niger löslich ist als jene Säuren, lassen diese
ständig entfernen.

Bei dieser Behandlung mit Wasser zeigt
brombuttersäure ein dem Aether ähnliches Ver
dem sie sich nämlich zum Theil im Wasser aufl
sie selbst eine bedeutende Quantität, bis zu 2
darüber, davon auf, wobei sie bedeutend dünnflüs

Die wasserhaltige Säure kann nicht durch
Destillation vom Wasser befreit werden, da sie s
ihrem Siedepunkte (unter Braunfärbung) eine t
setzung erfährt. Dagegen gelingt die Entwässe
ständig durch lange fortgesetzte Behandlung
mit trocknem, kalkfreien Chlorcalcium. In
Maasse, als sie das Wasser verliert, nimmt si
sprüngliche (ölige) Consistenz wieder an.

Die ausgeführten Analysen zeigen mit den d
$C_8H_7BrO_4$ entsprechenden Zahlen eine genügen
einstimmung.

Die Monobrombuttersäure ist eine schwacl
gefärbte Flüssigkeit von penetrantem, dem der B
ähnlichem Geruch. Ihr spec. Gew. ist 1,54. Sie
in 14,5—15 Wasser, weit leichter in Alkohol un

Auch in Schwefelsäurehydrat löst sich die Säure schon in der Kälte. Durch Wasser wird sie aus dieser Lösung unverändert abgeschieden. Ihr Siedepunkt hat sich, da sie schon wenig über 100° anfängt sich zu zersetzen, nicht mit Genauigkeit bestimmen lassen.

Beim Kochen der Säure mit Aetzammoniak entstehen Bromammonium und eine Säure, die ohne Zweifel *Amidobuttersäure* ist, die der Verf. indess bis jetzt noch nicht näher untersucht hat.

Die Salze der Monobrombuttersäure krystallisiren gleich denen der Buttersäure im Allgemeinen schwierig und nicht schön. Die meisten sind in Wasser löslich, besonders leicht die mit schwerer metallischer Basis. Ich habe bis jetzt nur das Blei-, das Silbersalz und den Aether näher untersucht.

Monobrombuttersaures Bleioxyd entsteht, wenn man eine wässrige Lösung von Bleizucker mit einer neutralen Auflösung von brombuttersaurem Kali versetzt, als ein weisser Niederschlag, der sich sofort zu einer zähen klebrigen Masse zusammenballt. Die Analyse des im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Salzes gab 38,19 p.C. Blei und 28,61 p.C. Brom. Die Formel verlangt 38,46 p.C. Blei und 29 p.C. Brom.

Monobrombuttersaures Silberoxyd wird erhalten auf Zusatz einer Auflösung von brombuttersaurem Kali zu einer wässrigen Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd. Es ist ein weisser, voluminöser, krystallinischer Niederschlag, der sich mit kaltem Wasser gut auswaschen lässt. In dem im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Salze wurden 39,92 p.C. Silber gefunden. Die Formel verlangt 39,41 p.C. Beim Kochen dieses Silbersalzes mit Wasser scheidet sich sofort Bromsilber aus und die Flüssigkeit nimmt eine saure Reaction an. Es wird hier nach Analogie wahrscheinlich *Butylactinsäure* gebildet werden.

Monobrombuttersaurer Aether. Die Monobrombuttersäure ätherificirt den Weingeist bei Anwesenheit einer Mineralsäure fast mit derselben Leichtigkeit wie die Buttersäure. Mischt man 4 Th. Monobrombuttersäure, 2—3 Th. Weingeist und 1½ Th. concentrirte Schwefelsäure, so erwärmt

sich das Gemisch und nach kuzer Zeit scheide
Aether als eine schwere ölige Schicht aus. E
reinigt wie der Butteräther und schliesslich der
ten Destillation unter Kohlensäure unterworfen.
schen 178 und 190° übergehende Theil ist der re

Derselbe ist eine farblose, in Wasser un
Flüssigkeit von angenehmem, dem des Butter
lichem aber penetranterem Geruch. In Alkohol
ist er leicht löslich. Sein spec. Gew. ist = 1,3

2) *Dibrombuttersäure.*

Diese Verbindung bildet sich, wenn man e
aus 1 Aeq. Buttersäure und 4 Aeq. Brom in
geschmolzenen Röhren 6—8 Stunden auf 15
hitzt. Nach dem Erkalten erscheint die Luft i
ren farblos und die Flüssigkeit hat eine hellbr
angenommen.

Das Oeffnen der Röhren muss auch in d
mit grosser Vorsicht geschehen. Nach dem
des Bromwasserstoffs wird die rohe Dibrombutt
nächst mit Wasser geschüttelt, um sie von
Spuren Bromwasserstoff zu befreien. Dabei
gleich der Monobrombuttersäure, eine bedeute
Wasser auf, von dem sie indess durch fortg
handlung mit Chlorcalcium vollständig befreit w

Die mit der Säure ausgeführten Analysen
der Formel $C_8H_6Br_2O_4$.

Die Dibrombuttersäure ist eine vollkom
gelbe Flüssigkeit von dicköliger Consistenz und
lich aromatischem, von dem der Monobrom
verschiedenem Geruch. Ihr spec. Gew. ist =
Wasser gebraucht sie 30—31 Theile zu ihr
Ihr Siedepunkt hat sich eben so wenig wie der
brombuttersäure mit Genauigkeit bestimmen
auch sie schon unter ihrem Siedepunkte sich
zersetzt.

Im festen, krystallisirten Zustande hat de
Dibrombuttersäure nicht erhalten können; sie

her mit der von Cahours entdeckten Bromotriconsäure nicht identisch, sondern nur isomer damit zu sein.

Die Salze dieser Säure sind denen der Monobrombuttersäure ähnlich und krystallisiren auch nur schwierig. Mit der Untersuchung derselben ist der Verf. zur Zeit noch beschäftigt.

Der Verf. hat endlich versucht, die *Tetrabrombuttersäure* ($C_8H_4Br_4O_4$) darzustellen.

Erhitzt man 1 Aeq. Dibrombuttersäure und 4 Aeq. Brom in zugeschmolzenen Röhren längere Zeit, etwa 20—24 Stunden auf 150—180°, so findet eine sichtbare Einwirkung statt. Beim Oeffnen der Röhren entweichen Ströme von Bromwasserstoffgas und aus der zurückbleibenden zähflüssigen Masse, die noch etwas freies Brom enthält, scheiden sich nach einiger Zeit schöne lange nadelförmige Krystalle aus. Diese können ihrer Bildung nach nichts Anderes sein als Tetrabrombuttersäure. Sie sind in Alkohol und Aether leicht löslich.

Der Verf. hat diese interessante Verbindung bis jetzt nicht in genügender Menge erhalten, um sie genau untersuchen zu können, wird aber Ausführlicheres darüber mittheilen.

LXIV.

Solanin und Solanidin.

Die von C. Zwenger und A. Kind veröffentlichte Notiz (Ann. d. Chem. u. Pharm. CIX, 244) über die Spaltbarkeit des Solanins in Zucker und eine Base bestätigte kurz darauf (ib. CX, 167) O. Gmelin, jedoch fand er abweichend von den bisherigen Analysen das Solanin stickstofffrei und gab die aus seinen mehr oder weniger unter einander differirenden Analysen zu ziehenden Formeln nur mit Vorbehalt späterer Berichtigungen.

Nun haben die beiden ersteren Chemiker eine ausführliche Mittheilung ihrer Untersuchung gegeben (Ann.

d. Chem. u. Pharm. CXVIII, 129), und aus dieser geht hervor, dass die Angaben Gmelin's in mehreren Beziehungen irrthümlich sind, namentlich was die angebliche Stickstofflosigkeit des Solanins anlangt. Die wesentlichen Resultate der Untersuchung sind nachstehend kurz zusammengefasst.

Das zu den Versuchen erforderliche Solanin bereiteten die Verf. aus frischen, nicht zu lang entwickelten Kartoffelkeimen durch Auskochen mit schwach schwefelsaurem Wasser und Fällen der warmen Lösung mit Ammoniak. Der Niederschlag wurde mit Alkohol ausgekocht und das auskrystallisirte Solanin mehrmals aus Weingeist umkrystallisirt. Als Beweis für seine Reinheit gilt seine ungetrübte Lösung in Salzsäure, welche nicht stattfindet, wenn durch die Operation schon ein Theil des Solanins gespalten ist.

Das Solanin löst sich in kaltem Alkohol nur wenig, in kochendem leichter; es scheidet sich in feinen, farblosen, seideglänzenden Nadeln aus, auch wenn die Lösung verdunstet. Wasser und Aether lösen das Solanin fast gar nicht. Ammoniak fällt es aus seinen Salzlösungen gelatinös, an der Luft hornartig austrocknend. Der Geschmack des Solanin ist schwach bitter und brennend. Bei etwa 235° C. schmilzt es zu einer gelblichen, amorph erstarrenden Masse; stärker erhitzt liefert es ein krystallinisches Sublimat von Solanidin und den Geruch nach verbranntem Zucker; an der Luft brennt es mit russender Flamme und hinterlässt poröse Kohle. Rasch trocken destillirt giebt es ein saures zähes Destillat, welches Solanidin gelöst enthält.

Kochende Kalilauge zersetzt das Solanin nicht, Silbernitrat und Goldchlorid reducirt es in der Wärme, aber nicht alkalische Kupferoxydlösung.

Es ist ausnehmend schwache Basis und reagirt nur in alkoholischer Lösung auf Lakmuspapier. Mit Säuren bildet es neutrale und saure Salze von bitterem und brennendem Geschmack, leicht in Alkohol, nicht in Aether löslich, und meist nur amorph sich ausscheidend; wenig Wasser löst dieselben, viel Wasser zersetzt sie unter Ab-

scheidung von Solanin; wovon nur das saure Sulfat eine Ausnahme macht.

Concentrirte Salpetersäure löst anfangs das Solanin farblos auf, bald aber entsteht schön bläulichrothe Färbung, dann Ausscheidung eines braunen Harzes und beim Erwärmen heftige Entwickelung rother Dämpfe, Gelbfärbung der Flüssigkeit und schliesslich Ausscheidung weisser Krystalle.

Verdünnte Salz- oder Schwefelsäure zersetzen in der Wärme sehr leicht das Solanin, es scheidet sich das neue Solanidinsalz aus und in der Lösung befindet sich Zucker. Sind die Säuren etwas concentrirt, so geht die Zersetzung in der Kälte schon vor sich, aber das Product besteht aus zwei neuen Basen, welche aus dem Solanidin entstehen. Dieselbe Spaltung bewirkt auch Oxalsäure, nicht aber Essigsäure. Daher lassen sich Solaninsalze mit Ueberschuss starker Säuren durch Eindampfen überhaupt nicht gewinnen, und wenn man solche erhalten will, müssen sie durch Aether aus der Lösung gefällt werden, was bei den nachgenannten Salzen stets geschah.

Die Analyse des Solanins (unter der Luftpumpe getrocknet) gaben folgende Zahlen, welche zur Formel $C_{86}H_{70}NO_{32}$ führen:

						Berechnet.
C	60,40	60,19	59,72	60,02	59,73	60,28
H	8,48	8,41	8,37	8,45	8,27	8,40
N	1,31	1,42	—	—	—	1,37
N	—	—	—	—	—	30,22

Salzsaures Solanin, durch wiederholtes Lösen in Weingeist und Fällen mittelst Aether bereitet, ist eine gelatinöse Masse, die an der Luft gummiartig eintrocknet und zerrieben ein weisses Pulver giebt. Es besteht, im Vacuo getrocknet, aus $C_{86}H_{70}NO_{32}HCl$ und ist beständiger als alle übrigen neutralen Solaninsalze. — Das Doppelsalz mit *Platinchlorid* durch Aether ausgefällt und wenigstens vier Mal in Weingeist gelöst und wieder durch Aether gefällt, ist flockig, schwach gelblich, löst sich ohne Zersetzung leicht in kochendem Wasser und Weingeist und besteht bei 100° getrocknet aus $C_{86}H_{70}NO_{32}HCl + PtCl_2$.

Saures schwefelsaures Solanin fällt stets bei Zusatz von Aether zu der schwefelsauren Lösung des Solanins und wird durch mehrmaliges Lösen in Weingeist und Wiederausfällen durch Aether gereinigt. Es ist amorph, durchsichtig, leicht in Wasser löslich und besteht, im Vacuo getrocknet, aus $C_{86}H_{70}NO_{32}, \dot{H}_2\bar{S}_2$.

Das *neutrale Sulfat* erhält man durch Behandeln des vorigen mit überschüssigem Solanin und Verdunsten im Vacuo als durchsichtige gummiartige Masse von schwach saurer Reaction, die durch viel Wasser leicht zersetzt wird und bei 100° getrocknet aus $C_{86}H_{70}NO_{32}\dot{H}\bar{S}$ besteht.

Oxalsaures Solanin, durch Behandeln überschüssigen Solanins mit Oxalsäure und Verdampfen der Lösung im Vacuo bereitet, bildet harte krystallinische Krusten, welche bei 100° C. Wasser verlieren, und löst sich leicht in kaltem Wasser, in heissem zersetzt es sich. Es besteht bei 100° aus $C_{86}H_{70}NO_{32}\dot{H}_2C_4O_6$ und im lufttrocknen Zustande ist es ein Gemenge von wasserhaltigem und wahrscheinlich wasserfreiem Salz. Der Wassergehalt scheint 14 Atome zu betragen.

Essigsaures Solanin ist ein sehr unbeständiges Salz, dessen Lösung schon durch Zusatz von Aether zerlegt wird.

Um das Solanin zu spalten, kocht man dasselbe am zweckmässigsten mit verdünnter Salzsäure, wobei sich das salzsaure *Solanidin* rasch und fast vollständig krystallisirt ausscheidet. Durch Auflösen in Weingeist und Fällen vermittelst Aether reinigt man die Krystalle und durch Ammoniak zersetzt man deren weingeistige Lösung behufs Ausscheidung des Solanidins. Letzteres wird als gelatinöser Niederschlag ausgeschieden und zuerst aus Alkohol, dann aus Aether umkrystallisirt.

Das Solanidin löst sich sehr wenig in kochendem Wasser, leichter in starkem Weingeist, noch leichter in kaltem Aether. Aus letzteren beiden krystallisirt es in feinen seideglänzenden Nadeln, mitunter auch in dickeren vierseitigen Prismen. Die Lösung schmeckt bitter und adstringirend. Reines Solanidin bleibt bei 100° unver-

ändert, schmilzt rasch erhitzt über 200°, weiter erhitzt sublimirt es sich und lässt nur wenig Kohle. — Es reducirt weder Silbersalz noch Goldchlorid noch alkalische Kupferoxydlösung. Durch kochende concentrirte Kalilauge erleidet es keine Veränderung, aus seinen Salzlösungen wird es durch Alkalien vollständig als weisse Gallert ausgeschieden. Kalte concentrirte Salpetersäure verwandelt es nach und nach in eine rosenrothe ölige Flüssigkeit. Concentrirte Schwefelsäure färbt es roth, löst es allmählich mit dunkelrother Farbe, und Wasser fällt kein Solanidin, sondern andere Basen aus der Lösung. Weniger concentrirte Schwefelsäure veranlasst nach einiger Zeit die Ausscheidung eines gelben Niederschlags derselben Natur. Solanin verhält sich gegen Schwefelsäure eben so.

Das Solanidin reagirt alkalisch und bildet neutrale und saure krystallisirbare Salze von adstringirendem Geschmack und schwer löslich in Wasser und Säuren.

Die Zusammensetzung des Solanidins ist $C_{50}H_{40}NO_2$, in 100 Th.:

				Berechnet.
C	80,93	81,05	80,78	81,08
H	11,15	11,09	11,21	10,81
N	3,83	3,75	—	3,78
O	—	—	—	4,33

Salzsaures Solanidin, in weingeistiger Lösung mit Aether versetzt, scheidet sich nach einiger Zeit an den Gefässwänden krystallinisch aus und kann durch Wiederlösen in Weingeist und langsames Verdunsten in rhombischen Säulen mit Brachydoma und Endfläche erhalten werden. Es löst sich fast nicht in Aether, sehr wenig in Wasser und leicht in Alkohol. Es sublimirt bei hoher Temperatur und besteht aus $C_{50}H_{40}NO_2HCl$.

Giesst man weingeistige Lösung von salzsaurem Solanidin und Platinchlorid unter Umrühren in Wasser, so scheidet sich ein Doppelsalz in gelben Flocken aus, welche man durch Lösung in kochendem Alkohol und Zusatz von Wasser reinigt. Beim Erkalten scheidet sich das Doppelsalz als rein gelbes Pulver aus, welches sich wenig in Wasser, leichter in Alkohol löst. Es besteht aus:

$$C_{50}H_{40}NO_2HCl + PtCl_2.$$

Salpetersaures Solanidin, wie das vorige darg
det büschelförmig gruppirte Nadeln, die durch
Wasser in Base und Säure sich zerlegen.

Schwefelsaures Solanidin. Löst man in sch
haltigem Wasser unter Zusatz von etwas Wein
nidin auf und verdampft langsam den Weingeis
man feine Nadeln oder krystallinisches Pulver ei
Salzes, welches leicht in Alkohol und wenig
sich löst. An der Luft trocknet es zu einer
nenden Masse ohne Krystallwasser ein und
Zusatz von Wasser wieder krystallinische G
Durch concentrirte Schwefelsäure wird es aus s
rigen Lösung als weisser Niederschlag gefäll
bindet sich leicht mit neutralem Salz in wechs
hältnissen, daher lassen die Analysen über d
gehalt in Unsicherheit.

Die durch Spaltung des Solanins erhalte
lieferte nach Entfernung der Schwefelsäure und
einen Krystallbrei, aus welchem durch Umk
rhombische Prismen mit allen Eigenschaften de
zuckers und der Zusammensetzung $C_{12}H_{14}O_{14}$
wurden.

Die Spaltung des Solanins geschieht also
Gleichung: $C_{86}H_{70}NO_{32} + 6\dot{H} = C_{50}H_{40}NO_2 + 3$
und wir finden im Solanin ein Glukosid, welch
tungsproduct eine Base giebt.

LXV.
Notizen.

1) *Monobrombuttersäure und Monobromvaleriansäure. halb-Chlorkohlenstoff aus Buttersäure.*

Während v. Gorup und Klincksieck
mann die Monobrombuttersäure durch directe I

der Stoffe auf einander und die beiden Ersteren die Monobromvaleriansäure auf dieselbe Weise darstellten (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXVIII, 251) hat A. Borodine (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXXIX, 121) beide Säuren durch Behandlung ihrer Silbersalze mit Brom nach Peligot's Methode (s. dies. Journ. VII, 330) gewonnen.

Sie sind beide farblose ölähnliche Flüssigkeiten, die bei der Destillation sich zersetzen (wie auch v. Gorup beobachtete). Die Monobromvaleriansäure liefert bei der Destillation Valeriansäure und etwas Valeral. Ihre Salze sind sehr unbeständig und geben beim Abdampfen in der Lösung ausser Brommetall und Valeriansäure eine wahrscheinlich der Glykolsäure homologe Säure (was für die Brombuttersäure Naumann nachgewiesen hat).

Wenn Buttersäure in directem Sonnenlicht mit Chlor behandelt wird, schliesslich unter Erwärmung der Retorte, so erhält man nach Dr. Naumann (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXIX, 120) ein reichliches Sublimat von Krystallen des Anderthalb-Chlorkohlenstoffs, C_2Cl_3, (Schmelzpunkt 160°, Siedepunkt 182°). In der Retorte bleibt eine zähe Flüssigkeit nebst Krystallen, diese letzteren sind ebenfalls derselbe Chlorkohlenstoff. Die sublimirten Krystalle sind nicht ganz frei von einem Substitutionsproduct der Buttersäure und verlieren daher bei wiederholter Sublimation an Sauerstoff. Durch Umkrystallisiren aus Aether aber erhält man sie rein.

---

2) *Kleine Gasanstalt für chemische Laboratorien.*

Der Vortheil der Anwendung von Leuchtgas als Brennmaterial in chemischen Laboratorien ist so gross, dass man auch in Laboratorien, die entfernt von Gasanstalten liegen, darauf bedacht sein muss, sich denselben zu verschaffen. Diess ist glücklicherweise nicht sehr schwer. Auf der agrikulturchemischen Versuchsstation zu Weidlitz, im Königl. Sächs. Markgrafthum Oberlausitz, hat der Dirigent des Laboratoriums, Herr Dr. J. Lehmann, eine

kleine Gasanstalt hergestellt, welche beweist, dass die Herstellung einer solchen eben so leicht ausführbar als ökonomisch vortheilhaft ist. Die Beschreibung der Anstalt findet sich in den Mittheilungen des landwirthschaftlichen Kreisvereins für das Königl. Sächs. Markgrafthum Oberlausitz. 3. Bd. August 1860. 5. Heft. Die Anstalt hat einen kleinen Gasofen mit einer 3 Fuss 7 Zoll langen Retorte von 10 Zoll lichter Weite und 6 Zoll Höhe. Die Feuerung dient zugleich zum Heizen eines Heerdes und eines Trockenschrankes. Der Condensator besteht aus einem 1 Fuss hohen 14 Zoll weiten Topfe und einem aus 7 Stück 7 Fuss hohen eisernen Röhren gebildeten Röhrensystem. Der Reinigungsapparat hat 3 Fuss 3 Zoll Höhe und 4 Zoll im Durchmesser. Das Gasometer hält 460 Cub.-F. Im Laboratorio befinden sich 24 Gasbrenner, theils zu chemischen Zwecken, theils zur Beleuchtung dienend. Die Kosten der Erzeugung von 1000 Cub.-F. Steinkohlengas stellen sich auf ungefähr 2¼ Thlr., die Kosten der Anlage auf ungefähr 300 Thlr. Der Verbrauch an Gas beträgt jährlich 15,600 Cub.-F., die 32 Thlr. kosten. Die Anstalt besteht seit mehreren Jahren und es ist bis jetzt keine Reparatur daran nöthig gewesen. Die Apparate sind aus der Maschinenfabrik des Commissionsrath Blochmann in Dresden hervorgegangen. E.

---

3) *Salze der Leucinsäure.*

Das zur Bereitung dieser Säure erforderliche Leucin stellte P. Waage (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXVIII, 295) nach Schwanert's Methode, und die Leucinsäure durch Einwirkung von salpetriger Säure dar. Durch Aether wurde die Leucinsäure der wässrigen Lösung entzogen und nach dem Verdunsten dieselbe in viel kochendem Wasser gelöst, mit Zinkacetat versetzt und das niederfallende leucinsaure Zinkoxyd mit wenig Wasser gewaschen, aus kochendem Alkohol umkrystallisirt und unter Wasser mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Aus dem Filtrat schied sich die Leucinsäure beim Verdunsten in farblosen Nadeln ab.

Dieselben schmelzen bei 73°, erstarren oft wenig darunter, bisweilen aber erst unter 0°. Sie schmecken bitterlich, lösen sich sehr leicht in Wasser, Alkohol und Aether und bestehen über Schwefelsäure getrocknet aus $C_{12}H_{12}O_6$. Auf dem Wasserbad sublimiren sie theils in schönen Nadeln, theils hinterlassen sie einen in Wasser erst nach längerem Kochen löslichen Syrup (wahrscheinlich vom Anhydrid der Säure). Destillirt man die Krystalle der Leucinsäure bei 225°, so geht Wasser über, im Hals sublimirt unveränderte Säure und im Rückstand bleibt anscheinend Anhydrid, wenn es nicht eine dem Lactid entsprechende Substanz ist.

Von den Salzen der Leucinsäure krystallisiren die der *Alkalien* nicht; das *Kalksalz* scheidet sich bei freiwilligem Verdunsten in farblosen Nadeln aus, die leicht in Wasser und Alkohol sich lösen.

Das *Barytsalz*, $C_{12}H_{11}BaO_{12}$, bildet aus Weingeist umkrystallisirt seideglänzende blättrige Krystalle.

Das *Zinkoxydsalz* stellt seideglänzende sehr leichte Schuppen $C_{12}H_{11}ZnO_6 + \dot{H}$ dar, die bei 100° ihr Wasser verlieren.

Das *Kupferoxydsalz* aus Wasser als grüner flockiger Niederschlag gefällt, bildet aus Weingeist blau glänzende Schuppen $C_{12}H_{11}CuO_6$, die bei 100° nichts verlieren.

Das *Silbersalz* kann durch Absättigung der Säure wie auch durch doppelte Zersetzung erhalten werden. Es ist in kochendem Wasser ziemlich leicht löslich und kann daraus durch Umkrystallisiren leicht rein erhalten werden. Seine Zusammensetzung ist $C_{12}H_{11}AgO_6$.

---

4) *Ueber das sogenannte Leucinsäurenitril.*

Dieser Körper, welchen Limpricht und Hesse (s. dies. Journ. LXXXIII, 382) als einen Gemengtheil des bei der Fäulniss der Hefe entstandenen sogenannten Pseudoleucins (?) abdestillirt hatten, ist auch von Erlenmeyer (Ann. der Chem. u. Pharm. CXIX, 17) analysirt und in seiner Zu-

sammensetzung identisch mit dem von Limpricht
Hesse untersuchten und mit dem von Bopp au
Mutterlaugen des Leucins erhaltenen erkannt w
Ihm kommt die Formel $C_{12}H_{11}NO_2$ zu.

In Bezug auf die Bildung dieses Körpers bemerk Verf., dass man ihn nur dann durch Extraction des ' sins mit Weingeist erhalte, wenn das Tyrosin genau Bopp's Verfahren dargestellt sei. Er scheine überl kein directes Zersetzungsproduct der Eiweisskörper (Säuren zu sein, sich vielmehr erst durch wiederholte dampfen und Stehenlassen der leucinhaltigen Flüssi zu bilden. Denn wenn man die durch Behandlung Fibrins mit Schwefelsäure erhaltene Lösung nach krystallisiren des Tyrosins schnell zur Syrupsdicke dampft, so zieht Weingeist daraus keine Spur des B(schen Körpers aus; wohl aber, wenn der Syrup Tage gestanden hat.

Was die Bezeichnung „Leucinsäurenitril" anlangt hält sie der Verf. nicht für passend, denn stammt Körper von der Leucinsäure, so ist er vielmehr Le säureimid, d. h. saures leucinsaures Ammoniumoxyd n $4\dot{H}$, während das Leucin dann Leucaminsäure ist. Verf. hält diess so lange für zweifelhaft, bis aus dem ren leucinsauren Ammoniak das Imid dargestellt un identisch mit Bopp's Substanz nachgewiesen ist. Er auch die Leucinsäure nicht für Leucaminsäure, so w wie überhaupt die Aminsäuren der Glykolsäurereihe i tisch seien mit den Glycinen (Glykokoll und dessen mologen). Obwohl Limpricht und andere ohne W res die Glycine als Amidsäuren aufführen, so scheint (doch noch nicht mit voller Berechtigung zu gesch(Denn die Versuche von Dessaignes lehren, dass es (vom Glykokoll verschiedenen, aber mit ihm isomeren per giebt, welcher den Namen Glykolaminsäure verdi

Der Verf. behält sich vor, weitere experime Gründe für seine Ansicht und vielleicht über die Urs der Verschiedenheit der Amide und Aminsäuren der kolreihe zu bringen.

5) *Dimorphie des Arsens, Antimons und Zinks.*

In Bezug auf das Arsen und Antimon hat J. Cooke jun. die Beobachtung gemacht, dass sie unzweifelhaft auch im regulären System krystallisiren, rücksichtlich des Zinks erschliesst er es aus der Form gewisser unreinen Zinkschmelzen (Sillim. Amer. Journ (2.) XXXI. No. 92. p. 191).

Das Arsenik erhält man in Oktaëdern entweder nach Elsner's Verfahren (s. dies. Journ. XXII, 344) oder indem man rhomboëdrisch krystallisirtes Arsen in einer Atmosphäre von Wasserstoff umsublimirt, oder indem wenig Arsenwasserstoff in einem Wasserstoffstrom geglüht wird. Die kleinen mikroskopischen Krystalle sind in ihren Flächenwinkeln messbar und diese weisen gleichseitige Dreiecke aus.

Antimon erhält man in kleinen Oktaëdern mit den Combinationen des Würfels und Dodekaëders, wenn Antimonwasserstoff im Wasserstoffstrom geglüht wird. Es gelingt hierbei durch nochmaliges Erhitzen des metallischen Absatzes im Wasserstoff grössere Krystalle als beim Arsen zu gewinnen.

Auch für das Zink glaubt der Verf. oktaëdrische Form beanspruchen zu dürfen. Dafür spreche sowohl die Beobachtung G. Rose's an den Klaproth'schen Krystallen von Messing als die von Storer (s. dies. Journ. LXXXII, 239) an Zink-Kupferlegirungen gemachte. Diese schieden sich in dem verschiedensten Mischungsverhältniss oktaëdrisch aus, und daraus lässt sich Isomorphie erschliessen. Ferner hat der Verf. die Beobachtung gemacht, dass beim Zusammenschmelzen von Zink mit Arsen die unvollkommen geflossene Masse Höhlungen enthält, welche mit glänzenden Oktaëdern ausgekleidet sind. Diese bestehen aus 81,18 p.C. Zink und 18,82 p.C. Arsen, was durchaus keinem bestimmten Aequivalentverhältniss entspricht. Der Verf. meint daher, dass es hier ähnlich wie bei den Kupferlegirungen sei, es existiren isomorphe Mischungen zwischen Arsen und Kupfer. Uebrigens sei es eine alte Erfahrung, dass ganz reine Metalle am wenigsten gut krys-

tallisiren. Die schönsten Bleikrystalle von Cla
halten Antimon, und Aehnliches findet man bein
Die von Laurent und Holms analysirten rh
Prismen von Zink enthielten etwas Eisen, ur
Warren de la Rue gemessenen enthielten 9(
2,56 Eisen, 6,0 Blei, 1,44 Kupfer. Er selbst hab
mige Krystalle eines Ofenproducts untersucht
91,3 p.C. Zink und 8,7 p.C. Arsen gefunden.
also auch das Zink dimorph zu sein.

---

6) *Mineralanalyse.*

Ein zur Chloritgruppe gehöriges dem A
ähnliches Mineral hat L. J. Igelström untersu
af Ak. Förhandl. 1860. *p.* 453).

Dasselbe findet sich auf Gängen im Gneis
mit Eisenglanz, Apatit, Kalkspath, Quarz und
Wermland bei Guistberg, Kirchspiel Oestmark.
Mikroskop erscheint es als Aggregat kleiner
nender perlglänzender olivengrüner Blätter. S
grau. Härte = 1. Wird vor dem Löthrohr
und schmilzt nur in dünnen Kanten zu einer
Masse. Chlorwasserstoffsäure, selbst kalte, zerse
ständig. Das Volk in Wermland verwendet es
sich reichlich findet, zu Topfsteinarbeiten, w
scheiden, Pfeifen etc.

Es besteht in 100 Th. aus:

		Sauerstoff.	Ve
Kieselsäure	25,00	12,98	
Thonerde	20,60	9,62	
Eisenoxydul	32,00	7,10	}
Magnesia	14,30	5,61	
Wasser	7,60	6,75	

Diess entspricht der Formel des Verf.:
$3((\dot{Fe}, \dot{Mg})_4\dddot{Si}) + \dddot{Al}_2\dddot{Si} + 6\dot{H}$ [od. $\dot{R} = (\dot{Fe}\dot{Mg})$] $\dot{R}_4\dddot{Si}$-|
unterscheidet sich also von Rammelsberg's
den Aphrosiderit durch den Mindergehalt von

REGISTER

ÜBER DIE DREI BÄNDE DES JAHRGANGES

1861.

JOURNAL FÜR PRAKTISCHE CHEMIE.

BAND LXXXII—LXXXIV.



A.

Die römischen Zahlen bezeichnen den Band, die arabischen die Seite, das Zeichen :: bedeutet das Verhalten des angeführten Körpers zu ....

Acetoäthylnitrat (Nadler) LXXXIII, 123.

Aceton (Freund) LXXXII, 230; bei der Anilinbereitung (Williams) LXXXIII, 190.

Acetoninsäure (Friedel u. Machuca) LXXXIV, 187.

Acetonitryl, zweif. nitrirt. (Schischkoff) LXXXIV, 241.

Acetoxybenzaminsäure isomer mit Hippursäure (Foster) LXXXIV, 115.

Acetyläthyl u. Acetylmethyl (Freund) LXXXII, 214.

Acetylchlorür :: Weinsäure (Pilz) LXXXIV, 231 u. 436.

Acetylen aus Aethylenmonobromür (Sawitsch) LXXXIII, 240; Darstellung dess. (Miasnikoff) LXXXIV, 244.

Acidimetrie, Anw. der Cochenilletinctur (Luckow) LXXXIV, 424.

Ackererden, Bestimmung der Alkalien u. der Phosphorsäure in dens. (Müller) LXXXII, 55.

Adipinsäure (Arppe) LXXXII, 440.

Aepfelsäure aus gebromt. Bernsteinsäure (Kekulé) LXXXII, 315; eine damit isomere Säure aus Diäthylenalkohol (Würtz) LXXXIV, 456.

Aequivalent s. Atomgewicht, sowie Preisaufgabe.

Aether, Bildung durch Gährung (Leuchs) LXXXII, 453; Zersetzung ders. durch wasserfreie Alkalien (Berthelot u. de Fleurieu) LXXXIII, 255; zusammengesetzte, des Glykols (Lourenço) LXXXIV, 374; des JH u. BrH, Darstellung mit amorph. Phosphor (Personne) LXXXIII, 379; der Metawolframsäure (Scheibler) LXXXIII, 319; der Milchsäure (Würtz u. Friedel) LXXXIV, 177; der Oenanthsäure (Fischer) LXXXIV, 460; der Polyglycerinalkohole (Reboul u. Lourenço) LXXXIII, 250; des Glycerins (v. Dens.) LXXXIII, 253.

Aetherisches Oel v. Ledum palustre (Fröhde) LXXXII, 181.

Aethyl, Verb. mit Acetyl, Propionyl u. Benzoyl (Freund) LXXXII, 214.

Aethylbasen, Trennung ders. (Hofmann) LXXXIII, 191.

Aethylen, gebromtes, freiwillige Veränd. dess. (v. Dems.) LXXXII, 247.

Aethylenbasen (v. Dems.) LXXXII, 111.

Aethylenmonobromür, Umwandlung in Acetylen (Sawitsch) LXXXIII, 240.



Alizarin, künstl. (Roussin) LXXXIV, 180; (Jac
182.
Alkalien, zwei neue (Bunsen) LXXXII, 463 u.
stimmung ders. in Ackererden (Müller) LXXX
Zersetzung mit Erdcarbonaten (v. Dems.) LXX
:: Aethern (Berthelot u. de Fleurieu) LX
Brom, Jod (Schönbein) LXXXIV, 385; s. a.
moniak, Lithion, Rubidium, Cäsium.
Alkalimetrie, Anw. d. Cochenilletinctur (Luckow
Alkaloide, zwei neue aus Anisalkohol (Cannizz
drei neue aus Cuminalkohol (Rossi) LXXXIII
Alkapton im Harn eines Kranken (Bödeker) LX
Alkohol, neuer, aus dem Harz von Ficus rubig. (
u. Müller) LXXXIII, 315; u. Hitze :: Hefe (Le
Alkohole, polyatom., Verb. ders. mit den zweibas.
LXXXIV, 372.
Aloë succotrina (Czumpelick) LXXXIV, 434.
Aluminium, Verb. dess. mit Metallen (Michel) L
Amalgame s. Quecksilber.
Ameisenäther :: Alkalien (Berthelot u. de Fl
258; bei Darstellung des Oxaläthers (Löwig)
Amidobuttersäure (Schneider) LXXXIV, 467.
Ammoniak, normaler Harnbestandtheil (?) (Neuba
Gehalt des destill. Wassers an dems. (Le Vo
Verb. dess. mit pikrins Metallsalzen (Lea) L
u. Ni bei Gegenwart von Sauerstoff (Schönb
:: Sauerstoff unter dem Berührungseinfluss de
LXXXII, 231; wässriges :: Chlor, Jod, Brom (

Amylen u. einige damit isomere Substanzen (Bauer) LXXXIV, 257 gebromtes (v. Dems.) LXXXIV, 271 u. 282.
Amylenoxyd :: Wasser u. :: Amylglykol (v. Dems.) LXXXIV, 285.
Amylglycerin (v. Dems.) LXXXIV, 282.
Amylglykol :: Amylenoxyd (v. Dems.) LXXXIV, 285.
Amyljodür :: Cyankalium (Schlagdenhauffen) LXXXIII, 381.
Amylum s. Stärke.
Anderthalb-Chlorkohlenstoff (Naumann) LXXXIV, 475.
Anilin, neues Reagens auf dass. (Mène) LXXXII, 462; :: Phenylsäure (Béchamp) LXXXIII, 512; blauer Farbstoff aus dems. (Persoz, de Luynes u. Salvétat) LXXXIII, 377; (Béchamp) LXXXIII, 512; Farbstoffe aus dems. (Scheurer-Kestner) LXXXIII, 226; Farbstoffe aus diesem u. seinen Homologen (Béchamp) LXXXIII, 509.
Anilinroth = einf. nitrirtes Trianilin (Kopp) LXXXII, 461; Analyse dess. (Schneider) LXXXIII, 367.
Anisalkohol u. zwei Basen aus dems. (Cannizzaro) LXXXIII, 229.
Anissäure, neue damit homologe Säure (v. Dems.) LXXXIII, 232.
Antimon, spec. Gew. dess. u. seiner Legirungen (Matthiessen) LXXXIV, 71; Trennung von As (Hofmann) LXXXII, 464; Arsen u. Zink, Dimorphie ders. (Cooke) LXXXIV, 479; u. Zinn, Abscheidung aus unreinem Gold (Warrington) LXXXII, 60; u. Zinn, Trennung von Au u. Pt (Béchamp u. Saintpierre) LXXXIV, 382.
Antimonbromür, Aether dess. (Nicklès) LXXXIII, 260.
Antimonmethyl s. Stibmethyl.
Antozon s. Sauerstoff.
Aphrosiderit, ein diesem ähnl. Mineral (Igelström) LXXXIV, 480.
Apparat zur Bestimmung d. Löslichkeit verschied. Substanzen (Loebe) LXXXII, 173; zum Auswaschen der Niederschläge auf dem Filter (Bothe) LXXXII, 386; zur Werthsermittelung des Leuchtgases (Nachtrag zu früheren Abhandlungen über dens.) (Erdmann) LXXXIII, 336; zur Erläuterung d. chem. Vorgänge in Gasflammen (Kersten) LXXXIV, 290—317; zum Erhitzen von Glasröhren (Metallbad) (Mitscherlich) LXXXIII, 489; für Respiration u. Perspiration (Pettenkofer) LXXXII, 40; zur Bestimmung des spec. Gew. (Müller) LXXXII, 25; zur Best. d. sp. G. d. Milch (Baumhauer) LXXXIV, 145; zur Bestimmung des Trockenrückstandes von Milch (v. Dems.) LXXXIV, 157; zur Schwefelwasserstoff-Entwicklung (Pohl) LXXXII, 124.
Aräometer s. spec. Gew. d. Milch.
Aragonit, Bildung dess. (Rose) LXXXII, 353.
Arbutin, Zersetzungsprod. dess. (Strecker) LXXXIV, 245.
Arppe, A. E., Oxydationsprod. d. Fette u. fetten Säuren, LXXXII, 440.
Arsen, Trennung von Sb (Hofmann) LXXXII, 464; Antimon u. Zink, Dimorphie ders. (Cooke) LXXXIV, 479.
Arsenbasen, neue (Hofmann) LXXXII, 110.

Arsenbromür, Aether dess. (Nicklès) LXXXIII, 261.
Arseniate, Bildung krystallis. (Debray) LXXXIII, 428.
Arsenige Säure, Löslichkeit ders. in HO bei Gegenwart v
säuren (Bacaloglo) LXXXIII, 111.
Arsenikesser in Steiermark (Schäfer) LXXXII, 101.
Arsenikprobe nach Reinsch, Nachtheile dabei vorhand
säure (Werther) LXXXII, 286.
Aschenanalysen, Anw. von Barythydrat u. Bestimmung de
säure in dems. (Müller) LXXXII, 54.
Assâmar u. Caramel, zur Darstellung ders. (Pohl) LXX
Atomgewicht des Didyms (Hermann) LXXXII, 387; d
(v. Dems.) LXXXII, 395; des Wolframs (Scheibler) L
Atomgewichte, gegenseit. Beziehungen ders. (Stas) LXX
s. a. Preisaufgabe.
Azaleïn = Anilinroth s. dieses.
Azobenzol u. Benzidin (Hofmann) LXXXII, 444.
Azurin s. Anilinfarbstoffe.

B.

Bacaloglo, E., Einfluss von Mineralsäuren auf die Lö
AsO_3 in HO, LXXXIII, 111; theoret. Erläuterungen zu
gen Reihen, LXXXIII, 494.
Baeyer, A., Hydantoïn, LXXXIV, 119.
Baldriansäure s. Valeriansäure.
Barrat, J., Carbonate von $\ddot{Al}$, $\ddot{Fe}$, $\ddot{Cr}$, LXXXII, 61.
Barythydrat, Darstellung mittelst Zinkoxyd u. Anwend.
analysen (Müller) LXXXII, 52 u. 54.
Baryumsuperoxyd u. Wasserstoffsuperoxyd :: Jod u. J
(Schönbein) LXXXIV, 396.
Baryumverbindungen, Flüchtigkeit ders. in hoher Temp. (
lich) LXXXIII, 485.
Basen, neue flüchtige bei Fäulniss von Fleisch (Calvert
514; s. a. Alkalien u. Alkaloide.
Baudrimont, E., Entfärbung der blauen Jodstärke bei
u. Kaliumbijodür, LXXXIV, 378.
Bauer, A., dreifach gechlortes Amylchlorür, LXXXIII, 3
u. einige damit isomere Verb., LXXXIV, 257; Reactionen
amylens, LXXXIV, 271; Amylglycerin, LXXXIV, 281
oxyd :: Wasser u. :: Amylglykol, LXXXIV, 285; Chlor
serfreier Essigsäure, LXXXIV, 288.
Baumgarten, harnsaur. Natron in durchsichtigen Kugeln,
445.
Baumhauer, E. v., die Methoden zur Erkennung der V
der Milch mit Wasser u. der Abrahmung, LXXXIV, 145

die festen Stoffe in der Milch zu bestimmen, LXXXIV, 157; Zusammensetzung der unverfälschten Milch, LXXXIV, 167.
Baumhauer, E. H. v., u. v. Moorsel, Trinkwässer v. Amsterdam, LXXXII, 475.
Baumwolle, Einfluss auf Weingährung (Leuchs) LXXXII, 454.
Beauvallet, P., Vanadin in französ. Thon, LXXXIV, 256.
Béchamp, A., zur Geschichte der Stärke, Holzfaser, des Gummi, Dulcin u. Mannit, LXXXII, 120; Farbstoffe aus Anilin u. seinen Homologen, LXXXIII, 509.
Béchamp, A., u. Saintpierre, Trennung des Au u. Pt von Sn u. Sb. Reduction des Eisenchlorid durch Platin, LXXXIV, 382.
Beilstein, F., Identität v. Chlorbenzol mit Bichlortoluol, LXXXIII, 433.
Benzaminsäure :: Acetyl (Foster) LXXXIV, 115.
Benzidin u Azobenzol (Hofmann) LXXXII, 444.
Benzil u. Benzoin (Zinin) LXXXII, 446: :: Zink u. Salzsäure (v. Dems.) LXXXIV, 15.
Benzoëäther :: Alkalien (Berthelot u. de Fleurieu) LXXXIII, 256.
Benzoëharz, Säuren der verschied. Arten dess. (Kolbe u. Lautemann) LXXXII, 464.
Benzoësäureanhydrid :: HCl u. HS (Mosling) LXXXIV, 377.
Benzoyläthyl (Freund) LXXXII, 229.
Benzoylsupersulfid (Mosling) LXXXIV, 377.
Benzylmercaptan u. Zweifach-Schwefelbenzyl (Vogt) LXXXIV, 446.
Benzylschweflige (phenylschweflige) Säure (Kalle) LXXXIV, 449.
Benzylsulfhydrat = Phenylsulfhydrat (Vogt) LXXXIV, 446.
Benzylsulfonchlorid = Sulfophenylchlorid (Vogt) LXXXIV, 446; (Kalle) LXXXIV, 449.
Bernsteinsäure als Hauptoxydationsprod. der Fette u. fetten Säuren (Arppe) LXXXII, 440; gebromte, Umwandlung in Weinsäure u. Aepfelsäure (Perkin u. Duppa) LXXXII, 313; (Kekulé) LXXXII, 315.
Berthelot u. de Fleurieu, Zersetzung d. Aether durch wasserfreie Alkalien, LXXXIII, 255.
Bessemer's Stahlbereitung, Bemerkungen zu ders. (Müller) LXXXII, 496.
Bibrombernsteinsäure u. künstliche Weinsäure (Perkin u. Duppa) LXXXII, 313; (Kekulé) LXXXII, 315.
Bichlortoluol, identisch mit Chlorbenzol (Beilstein) LXXXIII, 433.
Bierhefe, Leben u. Vermehrung ders. (Pasteur) LXXXIV, 121; s. a. Hefe u. Gährung.
Bimethyltetrāthylbenzidinjodür (Hofmann) LXXXII, 446.
Binitroacetonitryl (Schischkoff) LXXXIV, 241.
Binitroammonyl (v. Dems.) LXXXIV, 241.
Binitrohydrochinon (Strecker) LXXXIV, 245.
Binitronaphthalin s. Naphthalin.
Binitrotoluylsäure (Temple) LXXXII, 317.

Binitrotyrosin (Städeler) LXXXIII, 176.
Bischof, C., prakt. Verfahren zur Bestimmung d. Güte feuerf[…] Thone, LXXXIV, 354—368.
Bittererde s. Magnesia.
Bittermandelöl :: Zink u. Salzsäure (Zinin) LXXXIV, 15.
Bitterstoff d. isländ. Flechte, Zerstörung dess. (Leuchs) LXXXII,
Blei, Atomgew. dess. (Stas) LXXXII, 96; Bestimmung als Sc[…] felblei (Rose) LXXXIV, 24; als Superoxyd (v. Dems.) LXX[…] 32; in fast allen Zinksorten (Eliot u. Storer) LXXXII, 24[…] einigen Silbermünzen (von Dens.) LXXXIII, 268; (Wertl[…] LXXXIII, 269; u. Legirungen dess., spec. Gew. (Matth[…] sen) LXXXIV, 71; Legirungen mit Zink (Matthiesse[…] Bose) LXXXIV, 323.
Bleichen, Theorie dess. mit schwefliger Säure (Heldt) LXXXII[…]
Bleioxyd, Hygroskopie dess. (Erdmann) LXXXII, 317.
Blomstrand, C. W., zur Geschichte d. Wolframchloride, LXX[…] 408—432; Bromverb. des Molybdäns, LXXXII, 433—439.
Blutlaugensalz, gelbes u. rothes, s. a. Kaliumeisencyanür u. -cya[…]
Blutlaugensalzfabrikation (Nöllner) LXXXII, 253.
Böckmann, A., Zusammensetzung des Ultramarins, LXXXIV.
Bödeker, C., Alkapton im Harn eines Kranken, LXXXIII, neues Reagens auf schweflige Säure, LXXXIII, 515.
Bödeker u. Fischer, Umbild. d. Knorpels in Zucker, LXXXIV[…]
Boghead-Kohle s. Kohlen.
Borodine, A., Monobrombuttersäure u. Monobromvalerians., LXX[…] 475.
Bose, v., s Matthiessen.
Bothe, F., Apparat zum Auswaschen der Niederschläge auf[…] Filter, LXXXII, 381.
Bouis, J., Analyse der Eisenarten, LXXXIV, 96.
Boussingault, Analyse der Eisenarten, LXXXIV, 97.
Braun, Darstellung des Murexids, LXXXIII, 124.
Braunkohle s. Kohlen.
Braunstein in Eisenerzen, Einfluss dess. auf das Roheisen (Li[…] LXXXIV, 57.
Brod, Verbesserung beim Backen dess. (Horsford) LXXXIII.
Brodbereitung nach Dauglish's Methode (Oppenheim) LXXXII.
Brom :: Bernsteinsäure (Perkin u. Duppa) LXXXII, 313; ([…] kulé) LXXXII, 315; :: Buttersäure (Friedel u. Machu[…] LXXXIV, 187; (Schneider) LXXXIV, 465; (Gorup-Besa[…] LXXXIV, 474; (Borodine) LXXXIV, 475; :: Stickoxyd (L[…] dolt) LXXXIII, 221; Chlor, Jod :: wässrigem Ammon u. [...] Oxyden (Schönbein) LXXXIV, 385; u. Jod, Titrirung mit C[…] wasser (Reimann) LXXXII, 255.
Bromäthylbasen (Hofmann) LXXXII, 111.
Bromäthylen :: Brucin (Schad) LXXXIV, 248.
Bromamylen, einige Reactionen dess. (Bauer) LXXXIV, 271.

Bromantimon-, Bromarsen- u. Bromwismuthäther (Nicklès) LXXXIII, 259.
Brombuttersäure s. Buttersäure :: Brom.
Bromide des Wolframs (Blomstrand) LXXXII, 429; des Molybdäns (v. Dems.) LXXXII, 433.
Bromvinyl, freiwillige Veränderung dess. (Hofmann) LXXXII, 247.
Bromwasserstoffäther, Darstellung dess. (Personne) LXXXIII, 379.
Bronze s. Kupferlegirungen.
Brucin :: Bromäthylen (Schad) LXXXIV, 248.
Brucit (Hermann) LXXXII, 368.
Brunnenwasser s. Wasser.
Bunsen, zwei neue Alkalimetalle, LXXXII, 463; LXXXIII, 198.
Buttergehalt der Milch s. Milch.
Buttersäure :: Brom (Friedel u. Machuca) LXXXIV, 187; (Schneider) LXXXIV, 465; (Gorup-Besancz u. Klincksieck) LXXXIV, 474; (Borodine) LXXXIV, 475; :: Chlor (Naumann) LXXXIV, 475.
Buttersäure-Ferment (Pasteur) LXXXIII, 374.
Butylactinsäure (Schneider) LXXXIV, 467.
Butyron (Freund) LXXXII, 230.

C.

Cadmium, Trennung von Cu (Hofmann) LXXXII, 463; u. Legirungen dess., spec. Gew. (Matthiessen) LXXXIV, 71.
Cämentiren des Eisens s. Stahl.
Cäsium, neues Alkalimetall (Bunsen) LXXXII, 463 u. LXXXIII, 198.
Cäspitin u. and. basische Destillationsprod. des Torfes (Church u. Owen) LXXXIII, 224.
Cajeputöl, Constit. dess. (Schmidt) LXXXII, 189.
Calciumverbindungen, Flüchtigkeit ders. in hoher Temp. (Mitscherlich) LXXXIII, 485.
Calvert, C., flüchtige Basen d. Fäulniss LXXXII, 514.
Cannizzaro, S., Anisalkohol u. zwei Basen aus dems., LXXXIII, 229; neue mit Anissäure isomere Säure, LXXXIII, 232; isomere Toluylsäuren, LXXXIV, 185.
Capillarität s. Haarröhrchenanziehung.
Caprin- u. Caprylsäure = Oenanthsäure des Weinfuselöls (Fischer) LXXXIV, 460.
Caramel u. Assamar, zur Darstellung ders. (Pohl) LXXXII, 148.
Carbonate s. Kohlensäure, Salze ders.
Carbopyrrolsäure (Schwanert) LXXXIII, 439.
Carlet, H., Dulcin :: Salpetersäure; künstl. Traubensäure, LXXXII, 117.
Carminsäure s. Cochenilletinctur.
Caron, H., chem. Natur des Stahls, LXXXIV, 82.

Carré, Cämentiren des Eisens, LXXXIV, 99.
Casein s. Milch.
Casselmann, W., Mineralquellen zu Soden u. Neuenhain, LXX 385.
Cer, neue Verb. dess. (Lange) LXXXII, 129—147; (Holzm LXXXIV, 76.
Cerit u. Lanthanocerit (Hermann) LXXXII, 406.
Ceroxydulverbindungen (Czudnowicz) LXXXII, 277—286.
Chalcedon s. Kieselsäure.
Chamäleon s. Kali, übermangansaures.
Chelidoninsäure (Zwenger) LXXXII, 63.
Chevreul, E., Nachweisung kleiner Mengen oxals. Kalkes u. e Eigenschaften dess., LXXXIV, 453.
Chinasäure aus Heidelbeerkraut (Siebert) LXXXII, 246.
Chinin, unterphosphorigsaures (Smitt) LXXXIII, 127.
Chinolinfarbstoffe (Williams) LXXXIII, 189
Chlor, Atomgewicht dess. (Stas) LXXXII, 96; eigenthüml. Verh dess. (Gentele) LXXXII, 57; Menge dess. in verschied. K (Leadbetter) LXXXII, 513; :: Cyanäthyl (Hesse) LXX 431; Brom, Jod :: wässrigem Ammoniak u. alkal. Oxyden (Sch bein) LXXXIV, 385.
Chloracetyl :: Weinsäure (Pilz) LXXXIV, 231; :: Chrysophans (v. Dems.) LXXXIV, 436.
Chlorbenzol, ident. mit Bichlortoluol (Beilstein) LXXXIII, 433.
Chlorbenzoyl :: Nicotin (Will) LXXXIV, 249.
Chlorcalcium = kohlens. Kalk, Doppelsalz (Fritzsche) LXXXIII
Chloride des Wolframs (Blomstrand) LXXXII, 408—432.
Chloritgruppe, ein zu dieser gehöriges Mineral (Igelström) LXX 480.
Chlorkohlenstoff, C_2Cl_4, Darstellung dess. (Hofmann) LXXXII, C_2Cl_3 aus Buttersäure (Naumann) LXXXIV, 475.
Chlormaleïnsäure (Perkin u. Duppa) LXXXII, 252.
Chlornatrium, neue Krystallform (Tuson) LXXXIII, 192; (Kob LXXXIV, 420.
Chlorsalylsäure (Kolbe u. Lautemann) LXXXII, 205.
Chlorung von Kohlenwasserstoffen (Church) LXXXII, 128.
Chlorwasserstoff :: Benzoësäureanhydrid (Mosling) LXXXIV, 3
Chlorzink :: Amylen (Bauer) LXXXIV, 264; :: Essigsäure (v. De LXXXIV, 288.
Chlorzink-Kreatinin (Loebe) LXXXII, 170; (Neubauer) LXXXIV
Chlorzinn, zweif., als Lösungsmittel (Gerardin) LXXXII, 383.
Cholesterin, Reactionen auf dass. (Schiff) LXXXII, 384.
Cholsäure s. Gallensäuren.
Chondrin, Verh. dess (Schultze) LXXXIII, 162; Zersetzungs dess. im thier. Organismus (Bödeker u. Fischer) LXXXIV
Chrom-Ammonium-Verbindungen, neue (Moorland) LXXXIV, 61.
Chromalaun :: Schwefelsäure u. :: Ammoniak (Lea) LXXXIV, 4

Chromgrün, Bereitung u. Anw. als Farbstoff (Salvétat) LXXXIII, 383.
Chromoxyd, kohlens. (Barrat) LXXXII, 61; magnet. (Geuther) LXXXIII, 512.
Chromsäure, acidipathisches Oxydationsagens (Lenssen) LXXXII, 293.
Chrysophansäure aus Rhabarber :: Chloracetyl (Pilz) LXXXIV, 436.
Chrysopras s. Kieselsäure.
Church, A., gechlorte Derivate d. Benzolreihe. Cyanxylenyl, LXXXII, 127.
Church, A. H., u. Owen, basische Destillationsprod. des Torfes, LXXXIII, 224.
Cinchonin, Farbstoffe aus dems. (Williams) LXXXIII, 189.
Claubry, de, s. Gaultier de Claubry.
Cloëz u. Guignet, neue Säure aus Nitrobenzin, LXXXIII, 370.
Cochenilletinctur, Anw. in der Alkalimetrie (Luckow) LXXXIV, 424.
Cohn, H. L., Unterchlorsäure auf jodometr. Wege zu analysiren, LXXXIII, 53.
Columbit, Säuren dess., s. Diansäure.
Cooke, J. jun., Dimorphie des Arsen, Antimon u. Zink, LXXXIV, 479.
Cremometer s. Milch.
Cuminalkohol, drei neue Alkaloide aus dems. (Rossi) LXXXIII, 235.
Cuminsäure, höhere damit homologe Säure (v. Dems.) LXXXIII, 238.
Curcumapapier, Darstell. eines empfindl. (Pettenkofer) LXXXII, 36.
Cuzent, Kavatin = Methystin, LXXXII, 463.
Cyanäthyl :: Chlor (Hesse) LXXXIII, 431.
Cyanüre :: Jodmethyl, -Aethyl u. -Amyl (Schlagdenhauffen) LXXXIII, 381; zur Stahlbildung LXXXIV, 82—101.
Cyanxylenyl (Church) LXXXII, 127.
Cymol :: Chlor (v. Dems.) LXXXII, 128.
Czjžek, J. B., zur chem. Technologie d. Thonerde, LXXXIII, 363.
Czudnowicz, Ceroxydulverbindungen, LXXXII, 277—286.
Czumbelick s. Rochleder.

D.

Dale s Gladstone.
Daphnin u. Daphnetin (Zwenger) LXXXII, 196.
Darvinit, neues Mineral (Forbes) LXXXIV, 58.
Dauglish's Methode d Brodbereitung (Oppenheim) LXXXII, 488.
Debray, H., Bildung krystall. Phosphate u. Arseniate, LXXXIII, 428; künstl. Bildung der Kupferlasur, LXXXIV, 189.
Desoxalsäure u. Uebergang ders. in Traubensäure (Löwig) LXXXIV, 1.
Desplats, Verb. der polyatom. Alkohole mit den zweibas. Säuren, LXXXIV, 372.
Despretz, chem. Natur des Stahls, LXXXIV, 85.
Deville, H., künstl. Erzeugung von Eisenglanz u. and. Mineralien, LXXXIV, 122; Vanadin in franzōs. Eisenerzen, LXXXIV, 255,



Diglycerinalkohol (Lourenço) LXXXIII, 247.
Diglykolsäure u. Diglykoläthylensäure (Würt
Dimorphie des Arsen, Antimon u. Zink (Coo
Disulforetensäure (Fritzsche) LXXXII, 332.
Drehungsvermögen s. Polarisation u. Rotations
Drion s. Loir.
Du Bois-Reymond s. Bunsen.
Düngepräparate aus Knochen, Analyse ders. (
Dulcin :: Salpetersäure (Carlet) LXXX
LXXXII, 120.
Duppa, B. F., s. Perkin.
Duroy, farblose Jodstärke, LXXXII, 382.
Dusart, Derivate des Naphthalins; Nitrox
naphthylamin, LXXXIV, 188.
Duthiers, L., Purpur der Alten, LXXXIV

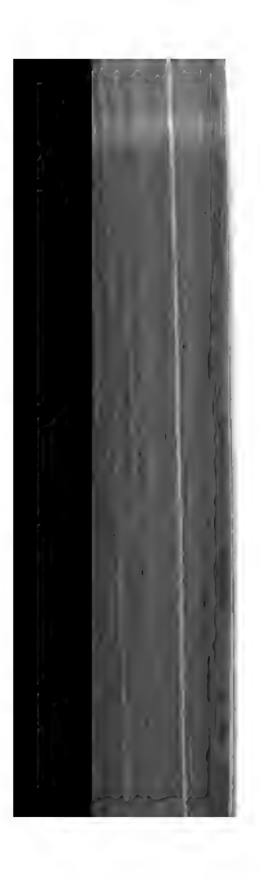
E.

Eisbildung s. Wasser, Gefrieren dess.
Eisen, Fällung durch Schwefelammon bei Ge
seinen Salzen (Fresenius) LXXXII, 268;
feleisen (Rose) LXXXIV, 24; maassanaly
schwefligs. Natron (Landolt) LXXXIV,
(Pisani) LXXXIII, 267; Verb. mit Alumini
238; aus braunsteinhaltigen Eisenerzen (l
Zinn, krystall. Verb. ders. (Nöllner) LX
Eisenerze, französ., Vanadingehalt ders. (B

nascenti als Uebertrager des Sauerstoffs (Le Voir) LXXXIV, 326; u. Manganoxyd, Uebertrager des Sauerstoffs an brennbare Körper (Kuhlmann) LXXXIV, 126; u. Thonerde, Trennung von Ċa, Ṁg u. Ṁn (Rose) LXXXIV, 27.
Eisenoxydlösung, acidipath. Oxydationsagens (Lenssen) LXXXII, 293.
Eisenoxydul :: Untersalpetersäure (v. Dems.) LXXXII, 50; oxalsaur., Farbe aus dems. u. Zusammensetzung dess. (Phipson) LXXXII, 247.
Eisenstuck s. Müller, A.
Eiweiss, käufl., Prüfung dess. (Scheurer-Kestner) LXXXIII, 184.
Elaylgas s. ölbildendes Gas.
Elektricität, Bildung von Nitraten aus O u. N durch dies. (Schönbein) LXXXIV, 221; u. Licht :: wässriger Lösung gewisser Substanzen (Niepce) LXXXIV, 422.
Elektrische Organe v. Torpedo u. Raja (Schultze) LXXXII, 1.
Eliot, Ch. W., u. Storer, Beimengungen des käufl. Zinks u. in Säuren unlösl. Rückstand dess., LXXXII, 242; Bleigehalt einiger Silbermünzen, LXXXIII, 268.
Epacrisblätter, Gerbstoff ders. (Tonner) LXXXIV, 441.
Epiglyceriditartrinsäure (Desplats) LXXXIV, 373.
Erdcarbonate, Umsetzung mit Alkalisulfaten (Müller) LXXXII, 53.
Erden, alkalische, empfindl. Reagens auf dies. (Luckow) LXXXIV, 426; s. a. Baryt, Strontian, Kalk, Magnesia.
Erdmann, O. L., Hygroskopie des Bleioxyds, LXXXII, 317; nachträgl. Bemerkungen zur Abhandl.: Der Gasprüfer etc., LXXXIII, 336; kleine Gasanstalt für chem. Laboratorien nach Lehmann, LXXXIV, 475.
Erlenmeyer, Leucinsäurenitril, LXXXIV, 477.
Essigäther :: Alkalien (Berthelot u. de Fleurieu) LXXXIII, 257.
Essigsäure, wasserfreie :: Chlorzink (Bauer) LXXXIV, 288.

F.

Fäulniss d. Fleisches, flüchtige Basen (Calvert) LXXXII, 514.
Farbe, grüne, aus oxalsaur. Eisenoxydul u. Ferridcyankalium (Phipson) LXXXII, 247.
Farben für Porcellan (Gentele) LXXXII, 58.
Farbstoff d. Cochenille zu Maassanalysen (Luckow) LXXXIV, 424; Flechten; Orseille (Claubry) LXXXIV, 123; Purpurschnecke (Duthiers) LXXXIV, 251; gelber, der Rosskastanienblätter (Leuchs) LXXXII, 456; des Wau (Schützenberger u. Paraf) LXXXIII, 368; grüner, französ. Kreuzdornarten, verglichen mit dem chines. (Rommier) LXXXIV, 432; blauer aus Anilin (Persoz, de Luynes u. Salvétat) LXXXIII, 377; rother aus Anilin (Schneider) LXXXIII, 367; (Kopp) LXXXII, 461.
Farbstoffe aus Anilin u. Phenameïn (Scheurer-Kestner) LXXXIII, 226; — u. seinen Homologen (Béchamp) LXXXIII, 509; aus Chi-



Fette, Verseifung durch wasserfreie Carbonate
ner) LXXXIII, 270; u. fette Säuren, Oxyd
(Arppe) LXXXII, 440.
Fettgehalt der Milch, Bestimmung dess. ohne Ei
LXXXII, 13; vorgeschlagene Methoden zur B
der Milch (Baumhauer) LXXXIV, 145.
Feuerstein s. Kieselsäure.
Fibrin, Einfluss auf Weingährung (Leuchs) LX
Fichtelit s. Retèn.
Field, F., maassanalyt. Best. des Silbers, LXX
Fischer, A., Oenanthsäure u. Aethyläther ders.
Fischer, G., s. Bödeker.
Fittig, R., neue Säure aus Toluol, LXXXIII,
Flamme, Natur des Leuchtens ders. (Kersten)
s. a. Erdmann, LXXXIII, 336.
Flechtenbitterstoff, Zerstörung dess. (Leuchs) LX
Flechtenfarbstoff; Orseille (Claubry) LXXXIV,
Fleisch, Fäulniss dess, flüchtige Basen (Calve
Leuchten dess. (Hankel) LXXXIII, 153.
Fleurieu, de, s. Berthelot.
Flintglas, Anal. eines dem Anlaufen unterworfenen (
Fluorkalium u. Lithion, nothwendig zur Frucht
(Salm-Horstmar) LXXXIV, 140.
Fluorüre, einige (Marignac) LXXXIII, 208.
Fluorzirkon u. Verb. dess. (v. Dems.) LXXXIII,
Flusspath v. Wölsendorf, Vorkommen v. Antozon
bein) LXXXIII, 95.
Förster, E., s. Erdmann, LXXXII, 317.
Fontenay, de, s. Ruolz.

Fresenius, R., Einfluss von freiem Ammon u. dessen Salzen auf die Fällung von Ni, Co, Mn, Zn, Fe, Ur durch Schwefelammon, LXXXII, 257—275; neue Natronquelle zu Weilbach in Nassau, LXXXIV, 37—50.
Freund, A., Natur der Ketone, LXXXII, 214—229.
Friedel, C., u. Machuca, Brombuttersäure; Oxybutylsäure, LXXXIV, 187; s. a. Würtz.
Fritzsche, J., Retèn, Kohlenwasserstoff aus Fichtenholztheer, LXXXII, 321; Doppelsalz aus kohlensaurem Kalk u. Chlorcalcium, LXXXIII, 213.
Fröhde, A., äther. Oel von *Ledum palustre*, LXXXII, 181.
Fuchsin s. Anilinfarbstoffe
Furfurol, Darstellung u. Verb. dess. (Schwanert) LXXXIII, 437.
Fuselöl des Weins, Bestandth. dess. (Fischer) LXXXIV, 460.

G.

Gährung d. Buttersäure u. Infusorien, welche Gährung hervorrufen etc. (Pasteur) LXXXIII, 374; mit gekochter Hefe u. bei Gegenwart von viel Alkohol (Leuchs) LXXXIV, 174; süsse, d. Milch (Müller) LXXXII, 13; weinige Aetherbildung bei ders. u. Einfluss verschied. Substanzen auf dieselbe (Leuchs) LXXXII, 453.
Gährungen, über die Natur ders. (Pasteur) LXXXIV, 128.
Gallensäuren, Nachweisung ders. (Neukomm) LXXXIII, 180.
Gallusgerbsäurelösung zu maassanalyt. Zwecken (Handtke) LXXXII, 349.
Gaultier de Claubry, Bereitung der Orseille, LXXXIV, 123.
Gasanstalt f. chem. Laborat. nach Lehmann (Erdmann) LXXXIV, 475.
Gasflamme, chem. Vorgänge in ders. (Kersten) LXXXIV, 290—317; s. a. Erdmann.
Gasprüfer, nachträgl. Bemerkungen über dens. (Erdmann) LXXXIII, 336.
Gefrieren von Salzlösungen (Rüdorff) LXXXIV, 50.
Gentele, J. G, Darstellung v. Natronalaunen; eigenthüml. Verh. d. Chlors; kryst. mangans. Natron; phosphors. Kobaltoxydul-Zinkoxyd, LXXXII, 56; stickstoffhaltige Verbindungen. Ueber Knallsäure u. ihre Derivate, LXXXIV, 101—115.
Gerardin, Zinnchlorid als Lösungsmittel, LXXXII, 382.
Gerbstoff der Epacrisblätter (Tonner) LXXXIV, 441.
Gerbsäure, Einfluss auf Weingährung (Leuchs) LXXXII, 455.
Gerbsäuren, maassanalyt. Bestimmung ders. (Handtke) LXXXII, 345—351.
Gerlach s. Gorup-Besanez, LXXXIV, 248.
Gerste s. Getreidearten.

Geuther, A., magnet. Chromoxyd, LXXXIII, 512.
Getreidearten, sächsische, Zusammensetzung ders. bei ve Hektolitergew. (Müller) LXXXII, 17; zur Kenntn Dems.) LXXXII, 31; (Gerste) Nothwendigkeit des I Fluorkaliums z. Fruchtbildung ders. (Salm-Horstma 140.
Getreidekörner, Bestimmung d. spec. Gew. ders. (Müller)
Gibbs, W., über die Platinmetalle, LXXXIV, 65.
Gladstone u. Dale, Destill. des Kreosot u. Phenylhydr 514.
Glas s. Flintglas.
Glossecolit Shepard's (Pisani) LXXXII, 515.
Glukoside = Saccharolyte :: Salzsäure (Bödeker u LXXXIV, 18.
Glutin s. Leim.
Glycerin, Aether dess. (Reboul u. Lourenço) LXXXIII mit zweibas. Säuren (Desplats) LXXXIV, 372; Verf Zuckerlösung u. Ermittelung ders. mittelst polarisirt. L LXXXIV, 169.
Glycyrrhizin ein Glykosid (Gorup-Besanez) LXXXIV
Glykocholsäure s. Gallensäuren.
Glykogen, einfache Darstell. dess. (Gorup-Besanez) L
Glykol, zusammengesetzte Aether dess. (Lourenço) L
Glykole, zusammengesetzte, Oxydationsprod. ders. (Würt 456.
Glykosid s. Glycyrrhizin u. Solanin.
Gmelin, O., Solanin u. Solanidin, LXXXIV, 469.
Gold u. Legirungen dess., spec. Gew. (Matthiessen) I Legirungen mit Zinn (Matthiessen u. Bose) LX zinn- u. antimonhaltiges, Verarbeitung dess. (W LXXXII, 60; u. Platin, Trennung von Sn u. Sb (B Saintpierre) LXXXIV, 382.
Gorup-Besanez, v., Glycyrrhizin ein Glykosid, LX Entschwefelung des Leucins, LXXXIV, 247; einfache des Glykogens, LXXXIV, 248; Aschenanalyse von 7 LXXXIV, 250; Mannit :: zu Platinmohr, LXXXIV, 46
Gorup-Besanez, Klincksieck u. Naumann, Mono säure, Monobromvaleriansäure u. Chlorkohlenstoff C_2Cl_4 474.
Gruner, chem. Natur des Stahls, LXXXIV, 88.
Guignet s. Cloëz.
Gummi, Nitroderivate dess. (Béchamp) LXXXII, 122.
Gusseisen s. Eisen.
Gusstahl s. Stahl.
Gutta-Percha, Destillationsprod. ders. (Williams) LXX

H.

Haarröhrchenanziehung des Papiers, dadurch hervorgebrachte Trennungswirkungen (Schönbein) LXXXIV, 410.
Hafer s. Getreidearten.
Halbopal s. Kieselsäure.
Hall, Vinc., s. Hofmann, LXXXII, 319.
Handtke, R., maassanalyt. Bestimmung der Gerbsäuren, LXXXII, 345—351.
Hankel, W., phosphor. Leuchten des Fleisches, LXXXIII, 153.
Harn, Alkapton in einem (Bödeker) LXXXIII, 442; ist Ammoniak normal. Bestandtheil dess.? (Neubauer) LXXXIII, 117; von Arsenikessern, Analysen dess. (Schäfer) LXXXII, 105; nach reichl. Knorpelgenuss (Bödeker u. Fischer) LXXXIV, 18; Kreatiningehalt dess. (Loebe) LXXXII, 178; (Neubauer) LXXXIV, 442.
Harnstoff in den elektr. Organen von Torpedo u. Raja (Schultze) LXXXII, 1.
Hart, P., oxals. Quecksilberoxyd explodirt, LXXXII, 513.
Harz, Einfluss auf die Weingährung (Leuchs) LXXXII, 453.
Hauer, C. v., eigenthüml. Krystallisationsphänomen, LXXXIII, 356.
Hefe, Wirkung ders. bei der Weingährung (Leuchs) LXXXII, 460; :: Alkohol u. Wärme (v. Dems.) LXXXIV, 174; s. a. Gährung.
Heidelbeerkraut zur Darstellung d. Chinasäure (Siebert) LXXXII, 246.
Heldt, W., Theorie d. Bleichens mittelst schwefl. Säure, LXXXIII, 20.
Hermann, R., Texalith od. monoklinoëdr. Magnesiahydrat, LXXXII, 368; Didym, Lanthan, Cerit u. Lanthanocerit, LXXXII, 385—408; Dianium, LXXXIII, 106; LXXXIV, 317; Zusammensetzung der kaukasischen Mineralquellen zu verschiedenen Perioden, LXXXIV, 129—140.
Herzog, Prüfung auf Schwefelkohlenstoff im Leuchtgas, LXXXII, 515.
Herzogenrath s. Gorup, LXXXIV, 250.
Hesse, O., Cyanäthyl :: Chlor, LXXXIII, 431; s. a. Limpricht.
Hippursäure isomer mit Acetoxybenzaminsäure (Foster) LXXXIV, 115.
Hofmann, A. W., mehratomige Basen der Stickstoff-, Phosphor- u. Arsenreihe, LXXXII, 110; freiwillige Veränderung des gebromten Aethylen, LXXXII, 247; Amylamin :: Schwefelkohlenstoff, LXXXII, 248; zur Bildung des Jodmethylen, LXXXII, 249; Darstellung des Chlorkohlenstoffs C_2Cl_4, LXXXII, 252; Schwefelkohlenstoff im Leuchtgas d. Steinkohlen, LXXXII, 254; Nitrophenylendiamin :: salpetriger Säure, LXXXII, 318; zur Geschichte des Isatins, LXXXII, 385; Azobenzol u. Benzidin, LXXXII, 444; Trennung des Cd von Cu, LXXXII, 463; Trennung des As von Sb, LXXXII, 464; Triäthylphosphin :: Jodoform, LXXXIII, 122; Trennung der Aethylbasen, LXXXIII, 191.
Holzmann, M., Cerverbindungen, LXXXIV, 76.

Holzfaser, Derivate ders. (Béchamp) LXXXII, 120.
Homoanissäure (Cannizzaro) LXXXIII, 232.
Homocuminsäure, (Rossi) LXXXIII, 238.
Homologe Reihen, theoretische Erläuterungen zu dens. (B
LXXXIII, 494; s. a. Liebermeister.
Hopfen, Einfluss auf Weingährung (Leuchs) LXXXII, 4
Hornstein s. Kieselsäure.
Horsford, E. N., Verbesserung beim Brodbacken, LX
Hunt, St., Vork. von Titaneisen, LXXXII, 512.
Hydantoïn aus Allantoïn (Baeyer) LXXXIV, 119.
Hydromagnesit, Anal. dess. (Meyer) LXXXII, 251.
Hygroskopie des Bleioxyds (Erdmann) LXXXII, 317.
Hygroskopisches Verh. einiger Stärkearten (Nossian) LX

I.

Jacquemin, Farbstoff aus Nitronaphthalin, LXXXIV, 1
Igelström, L. J., ein zur Chloritgruppe gehör. Mineral, L
Jod, Nachweisung auf trocknem Wege u. Bestimmung de
LXXXIV, 253; :: Stärkekleister u. Wasser bei hoher Tem
bein) LXXXIV, 402; s. a. Jodstärke; u. Brom, Titrirun
wasser (Reimann) LXXXII, 255; — u. Chlor :: wässr
u. alkal. Oxyden (Schönbein) LXXXIV, 385; u. Jod
Baryum- u. Wasserstoffsuperoxyd (v. Dems.) LXXXIV,
Jodbenzoësäure, Zersetzungsprod. durch Hitze (Schütze
LXXXIV, 184.
Jodkalium :: verschied. Reagentien (Ubaldini) LXX
schützt freies Jod gegen die Einwirkung freien Kalis (S
LXXXIV, 393; (Bijodür) (Baudrimont) LXXXIV, 37
Jodlösung :: Stärkearten (Pohl) LXXXIII, 35.
Jodmethyl, -Aethyl u. -Amyl :: Cyanüren (Schlagde
LXXXIII, 381.
Jodmethylen, zur Bildung dess. (Hofmann) LXXXII, 249.
Jodoform :: Triäthylphosphin (v. Dems.) LXXXIII, 122.
Jodphenyl (Schützenberger) LXXXIV, 184.
Jodsäure :: SO_2, NO_2 u. SO_3 (Kämmerer) LXXXIII, 72.
Jodschwefel (Lamers) LXXXIV, 349.
Jodstärke (Pohl) LXXXIII, 35; Entfärbung beim Erhitzen
mont) LXXXIV, 378; Entfärbung ders. (Schönbein)
403; farblose (Duroy) LXXXII, 382.
Jodwasserstoffäther, Darstellung dess. (Personne) LXXX
Jodsauerstoffverbindung, neue (Kämmerer) LXXXIII, 76.
Indisin s. Anilinfarbstoffe.
Infusorien, welche ohne freien Sauerstoff leben (Pasteur)
374.
Inosit, leichtere Darstellung dess. (Cooper Lane) LXXX

Insolinsäure (Williams) LXXXIII, 507.
Iridium s. Platinmetalle.
Isatin :: salpetriger Säure (Hofmann) LXXXII, 383.
Isocajaputen (Schmidt) LXXXII, 193.
Isomorphe Mischungen aus Kupfer u. Zink (Storer) LXXXII, 239; isomph. Verbind. mit selensauren Salzen (Wohlwill) LXXXII, 97.
Isopren u. Kautschin (Williams) LXXXIII, 188 u. 500.

K.

Kälteerregung s. Temperaturerniedrigung.
Kämmerer, H., Nitrojodsäure; Jodsäure :: SO_2 u. NO_2; Schwefel-Jodsäureanhydrid; neue Jodsauerstoffverbindung; Vierfach-Chlorjod, LXXXIII, 65—85.
Käsestoff s. Milch.
Kali :: Chlor, Jod, Brom (Schönbein) LXXXIV, 385. 393; kohlensaures, Verb. dess. mit Wasser (Pohl) LXXXII, 156; salpetersaures s. Salpeter; übermangansaures :: Albumin (Scheurer-Kestner) LXXXIII, 184; — s. a. Lenssen, acidipathische Oxydationsagentien, LXXXII, 293.
Kalihydrat, Darstellung von reinem (Schulze) LXXXII, 516.
Kalilauge :: aus Kieselsäure bestehenden Mineralien (Rammelsberg) LXXXII, 504.
Kalium, Atomgew. dess. (Stas) LXXXII, 96; Bijodür dess. (Baudrimont) LXXXIV, 379; aus Kalihydrat durch Na (Williams) LXXXIII, 128.
Kaliumeisencyanür zur Bereitung des weissen Schiesspulvers (Pohl) LXXXII, 160.
Kaliumverbindungen, Flüchtigkeit ders. in d. Hitze (Mitscherlich) LXXXIII, 485.
Kalk, Trennung u. Bestimmung dess. (v. Dems.) LXXXIII, 455; Trennung von Al, Fe, Mn, Mg, Sr (Rose) LXXXIV, 27; kohlens., heteromorphe Zustände dess. (v. Dems.) LXXXII, 351—365; kohlens., Doppelsalz mit Chlorcalcium (Fritzsche) LXXXIII, 213; oxals., Nachweisung kleiner Mengen u. einige Eigenschaften dess. (Chevreul) LXXXIV, 453; s. a. Erden.
Kalkgehalt d. rohen Weinsteins (Scheurer-Kestner) LXXXIII, 271.
Kalkphosphat, Einfluss auf Gährung (Leuchs) LXXXII, 458; saures der Fabriken, Analyse dess. (Weber) LXXXIV, 21.
Kalkspath, Bildung dess. (Rose) LXXXII, 358—364.
Kalkwasser, vol. Best. der Kohlensäure mit dems. (Pettenkofer) LXXXII, 32.
Kalle, W., benzylschweflige (phenylschweflige) Säure, LXXXIV, 449.
Kautschin u. Isopren (Williams) LXXXIII, 188 u. 500.
Kautschuk, Zusammensetzung dess. (v. Dems.) LXXXIII, 508.
Kavahin = Methystin (Cuzent) LXXXII, 465.

Kekulé, A., Umwandlung der gebromten Bernsteinsäur säure u. Aepfelsäure, LXXXII, 315.
Kersten, O., Natur des Leuchtens d. Flamme, LXXXI
Ketone, über die Natur ders. (Freund) LXXXII, 214—
Kleber, Einfluss auf Weingährung (Leuchs) LXXXII, 4
Kleisterbildung einiger Stärkearten (Lippmann) LXXX Stärke.
Klincksieck s. Gorup-Besanez.
Kieselerde, Einfluss auf Gährung (Leuchs) LXXXII, 45
Kieselsäure, Mineralien, welche aus ders. bestehen :: Kalil melsberg) LXXXII, 504.
Kimberly, naphthylschweflige Säure, LXXXII, 211.
Kind, A., s. Zwenger.
Knallsäure u. ihre Derivate (Gentele) LXXXIV, 101—1
Knochen, Analyse des sauren Kalkphosphats aus dens LXXXIV, 21.
Knorpel, Umbildung in Zucker (Bödeker u. Fischer) L chondrogener, Umwandlung desselben in collagenen (LXXXIII, 162.
Kobalt, Fällung durch Schwefelammon bei Gegenw. vor dessen Salzen (Fresenius) LXXXII, 262; u. Nickel, ' einander u. v. andern Basen (Rose) LXXXIV, 30.
Kobaltoxydul-Zinkoxyd, phosphors. (Gentele) LXXXII,
Kobaltrosa u. -violett (Salvétat) LXXXIII, 384.
Kobell, Fr. v., mineralische Dianate, LXXXIII, 110; LXXXIII, 193 u. 449; Linarit vom Ural, LXXXIII, 45 dige Krystalle von Steinsalz, LXXXIV, 420.
Kochsalz s. Chlornatrium.
Kohlen, verschied., Chlorgehalt ders. (Leadbetter) LX
Kohlensäure, Bestimmung (Müller) LXXXIII, 384; freie, ders. in Trinkwasser u. Luft (Pettenkofer) LXXXI feste, Darstellung u. Eigensch. (Loir u. Drion) LX zur Brodbereitung (Horsford) LXXXIII, 192; — — n lish's Methode (Oppenheim) LXXXII, 488; Verb $\dddot{Al}$, $\ddot{Fe}$, u. $\ddot{Cr}$ (Barrat) LXXXII, 61; wasserfreie Salz :: Fetten (Scheurer-Kestner) LXXXIII, 270.
Kohlenstoffgehalt des Stahls s. Stahl.
Kohlenwasserstoff aus Fichtenholztheer [Retén] (Fritzsch 321—345.
Kohlenwasserstoffe des Steinöls (Uelsmann) LXXXII, 61 ders. (Church) LXXXII, 127; aus Aethylen- u. Prop (Sawitsch) LXXXIII, 240 u. 243.
Kolbe, H., u. E. Lautemann, Basicität d. Salicylsä säure. Thymotinsäure, LXXXII, 200; Säuren des Be LXXXII, 464.
Kolophonium s. Harz.

Kopp, E., Anilinroth = einf. nitrirtes Trianilin, LXXXII, 461.
Korksäure (Arppe) LXXXII, 440.
Krapp, Farbstoff dess. s. Alizarin.
Kraut, Diamylphosphorsäure, LXXXIV, 117; unterschwefelsaure Doppelsalze, LXXXIV, 124.
Kreatinin in den elektr. Organen von Torpedo u. Raja (Schultze) LXXXII, 1; zur Kenntniss dess. u. dess. Menge im Harn (Loebe) LXXXII, 170—180; (Neubauer) LXXXIV, 442.
Kreide, Bildung ders. (Rose) LXXXII, 358.
Kreosot, Destill. dess. u. Phenylhydrat aus dems. (Gladstone u. Dale) LXXXII, 514.
Kresotinsäure (Kolbe u. Lautemann) LXXXII, 200.
Kresylhydrat s. Kreosot.
Kreuzdorn, grüner Farbstoff dess. (Rommier) LXXXIV, 432.
Krystalle v. Chlornatrium (Tuson) LXXXIII, 192; (Kobell) LXXXIV, 420; von Kupfer u. Kupferoxydul (Mallet) LXXXIV, 63.
Krystallform des salpeters. Quecksilberoxydul-Ammoniak (Rammelsberg) LXXXIV, 64.
Krystallisationsphänomen, eigenthüml. (Hauer) LXXXIII, 356.
Kuhlmann, F., Eisen- u. Manganoxyd als Uebertrager des Sauerstoffs an brennbare Körper, LXXXIV, 126.
Kuhmilch s. Milch.
Kupfer :: Ammoniak u. Sauerstoff (Schönbein) LXXXIV, 208; u. Verb. dess. :: Ammoniak u. Sauerstoff (v. Dems.) LXXXII, 231; Bestimmung als Schwefelkupfer (Rose) LXXXIV, 25; — als Rhodanür (v. Dems.) LXXXIV, 31; Trennung von Cd (Hofmann) LXXXII, 463; Reinigung dess. durch Natrium (Tissier) LXXXIV, 59; u. Kupferoxydul, Krystalle ders. (Mallet) LXXXIV, 63.
Kupfer-Zinklegirungen (Storer) LXXXII, 239.
Kupferlasur, künstl. Bildung ders. (Debray) LXXXIV, 189.
Kupferoxydul :: Untersalpetersäure (Lenssen) LXXXII, 50.

L.

Lactäthylamid (Würtz u. Friedel) LXXXIV, 177.
Lactoskop s. Milch.
Lamers, L., Jodschwefel, LXXXIV, 349.
Landolt, H., Brom :: Stickoxyd, LXXXIII, 221; entzündl. Phosphorwasserstoff, LXXXIII, 374; Stibmethyl u. seine Verb., LXXXIV, 328—339; Titrirung des Eisens mit $\dot{N}a\ddot{S}$, LXXXIV, 339—348.
Lane, Cooper, leichtere Abscheidung des Inosit aus thier. Geweben, LXXXIII, 445.
Lang, J., neue Platinoxydulverbindungen, LXXXIII, 415; Pyrosmalith, LXXXIII, 424.
Lange, L. Th., neue Cerverbindungen, LXXXII, 129—147.

Lanthan, Atomgew. u. Verbind. dess.; Lanthanocerit LXXXII, 395.

Lasylsäure (Kolbe u. Lautemann) LXXXII, 208.

Lautemann, E., s. Kolbe.

Lea, Cary, Verb. der Metallsalze der Pikrinsäure m LXXXIV, 451.

Leadbetter, J., Chlorgehalt verschied. Kohlen, LX

Ledum palustre, Oel dess. (Fröhde) LXXXII, 181.

Legirungen, spec. Gew. ders. (Matthiessen) LXXXI thiessen u. Bose) LXXXIV, 310. 323; s. a. die einz

Lehmann, J., s. Erdmann LXXXIV, 475.

Leimbildung aus Knorpel (Schultze) LXXXIII, 162.

Lenssen, E., Untersalpetersäure :: Kupferoxydul, acidipathische Oxydationsagentien u. über chem. Affini 293—313.

Leuchs, J. C., Aetherbildung durch Gährung, LXXX fluss des Harzes, Fibrins, Hopfens, der Gerbsäure, bitterstoffs, Klebers, Schwefels, der Kieselerde, pho erde, Thonerde, Talkerde auf die Weingährung, LXX Einwirkung der Hitze u. des Alkohols auf Hefe, LX

Leuchten der Flamme, Natur dess. (Kersten) LXXX des Fleisches (Hankel) LXXXIII, 153.

Leuchtgas, Prüfung auf Schwefelkohlenstoff (Herzog) Schwefelkohlenstoff in dem von Steinkohlen (Hofma 254; zur Stahlbildung (Fremy) LXXXIV, 89; s. a. Gasprüfer.

Leucin, Entschwefelung dess. (Gorup-Besanez) L s. a. Tyrosin.

Leucinsäure, Salze ders. (Waage) LXXXIV, 476.

Leucinsäurenitril (Limpricht u. Hesse) LXXXIII, 3 meyer) LXXXIV, 477.

Le Voir, L. C., Ammoniakgehalt des destill. Wassers in *statu nascenti*, LXXXIV, 326.

Licht u. Elektricität :: wässr. Lösung gewiss. Substanze LXXXIV, 422.

Liebermeister, Anw. d. Mathematik auf die phys. Wi LXXXIV, 416.

Limpricht u. Hesse, Leucinsäurenitril, LXXXIII, 38

Linarit vom Ural (Kobell) LXXXIII, 454.

Lipinsäure = unreiner Bernsteinsäure (Arppe) LXXXII

Lippmann, E., Kleisterbildung der Stärkearten, LXX

List, K., Einfluss des Braunsteins in Eisenerzen auf da blasene Roheisen, LXXXIV, 57; Anal. des Psilomelon,

Lithion und Fluorkalium, nothwendig zur Fruchtbildung (Salm-Horstmar) LXXXIV, 140.

Loebe, M., zur Kenntniss des Kreatinins, LXXXII, 17

Löwig, C., Natriumamalgam :: Oxaläther; Bildung des Ameisenäthers, LXXXIII, 129; LXXXIV, 1—15.
Löwigit, Zusammensetzung u. Nachbildung dess. (Mitscherlich) LXXXIII, 474 ff.
Lo-Kao, Rhamnusfarbstoff (Rommier) LXXXIV, 432.
Löslichkeitsbestimmungen (Bacaloglo) LXXXIII, 111; (Loebe) LXXXII, 173; (Pohl) LXXXII, 152.
Loir, A., u. Drion, feste Kohlensäure, LXXXIV, 380.
Lourenço, A., Polyglycerinalkohole u. -anhydride, LXXXIII, 245; zusammenges. Aether des Glykols, LXXXIV, 374; s. a. Reboul.
Luca, S. de, Jod auf trocknem Wege nachzuweisen u. zu bestimmen, LXXXIV, 253.
Luckow, C., Anw. d. Cochenilletinctur in d. Alkalimetrie, LXXXIV, 424.
Luft, Bestimm. d. Kohlensäure in ders. (Pettenkofer) LXXXII, 34; Untersuchung der ausgeathmeten (v. Dems.) LXXXII, 40.
Luteolin, Analyse dess. (Schützenberger u. Paraf) LXXXIII, 368.
Luynes, de, s. Persoz.

M.

Maassanalytische Bestimmung des Albumin mit übermangansaur. Kali (Scheurer-Kestner) LXXXIII, 184; des Broms u. Jods mittelst Chlorwasser (Reimann) LXXXII, 255; des Eisens mit unterschwefligs. Natron (Landolt) LXXXIV, 348; der Gerbsäuren (Handtke) LXXXII, 345—351; des Jods (Luca) LXXXIV, 253; der Kohlensäure in Wasser u. Luft (Pettenkofer) LXXXII, 32 u. 34; des Silbers (Field) LXXXII, 510; Beiträge zu ders. im Allgem. (Lenssen) LXXXII, 293—313; (Luckow) LXXXIV, 424.
Machuca, V., s. Friedel.
Magnesia, Einfluss auf Gährung (Leuchs) LXXXII, 459; Trennung u. Bestimmung ders. (Mitscherlich) LXXXIII, 455; Trennung von Äl, F̶e, Ċa, Ṁn (Rose) LXXXIV, 27.
Magnesiahydrat, monoklinoëdr. oder Texalith (Hermann) LXXXII, 368.
Mallet, J. W., Krystalle v. Kupfer u. Kupferoxydul, LXXXIV, 63.
Mangan, Bestimmung als Schwefelmangan (Rose) LXXXIV, 23; Fällung durch Schwefelammon bei Gegenwart von Ammon u. seinen Salzen (Fresenius) LXXXII, 265.
Manganoxyd u. Eisenoxyd, Uebertrager des Sauerstoffs an brennbare Körper (Kuhlmann) LXXXIV, 126.
Manganoxydul, Trennung von Äl, F̶e, Ṁg, Ċa (Rose) LXXXIV, 27.
Mangansuperoxyd s. Braunstein.
Mannit, Derivate dess. (Béchamp) LXXXII, 120; :: Platinmohr; Mannitsäure u. Mannitose (Gorup-Besanez) LXXXIV, 462.

Marignac, C., Fluorzirkon u. Verb. dess., LXXXIII, 201.
Martel s. Persoz.
Martius, C. jun., Analyse von Meteoreisen, LXXXII, 319.
Matthiessen, A., spec. Gew. von Legirungen, LXXXIV, 71.
Matthiessen u. v. Bose, Gold-Zinnlegirungen, LXXXIV, 319; Zink- u. Wismuth-Zinklegirungen, LXXXIV, 323.
Melaleuca Leucadendron, Oel dess. (Schmidt) LXXXII, 189.
Mène, Ch., neues Reagens für Anilin, LXXXII, 462; Four LXXXII, 515; Analyse des Eisens, LXXXIV, 96.
Messing s. Kupferlegirungen.
Metaglycerin (Lourenço) LXXXIII, 248.
Metallbad (Mitscherlich) LXXXIII, 489.
Metallspiegel, Anal. eines altrömischen (Souchay) LXXXII, 27
Metamorphin (Wittstein) LXXXII, 462.
Metawolframsäure u. ihre Verb. (Scheibler) LXXXIII, 299.
Meteoreisen (aus Brasilien u. Mexiko) (Martius) LXXXII, 319; neue (Smith) LXXXIV, 59.
Methyl, Verb. mit Antimon, s. Stibmethyl.
Methylacetyl (Freund) LXXXII, 221.
Methylenjodür, zur Bildung dess. (Hofmann) LXXXII, 249.
Methyljodür :: Cyankalium (Schlagdenhauffen) LXXXIII, 3
Methyluramin u. Verb. dess. (Neubauer) LXXXIV, 445.
Methystin = Kavatin (Cuzent) LXXXII, 463.
Meyer, P., Anal. des Hydromagnesit, LXXXII, 251.
Miasnikoff, Darstellung des Acetylen, LXXXIV, 244.
Michel, Verb. des Aluminiums mit Metallen, LXXXII, 237.
Mikolasch, C., Oel von *Pinus Pumilio Haenke*, LXXXIII, 44
Milch, süsse Gährung u. Bestimmung des Fettgehalts ders. (Mü LXXXII, 13; vorgeschlagene Methoden, um die Verfälschung Wasser u. die Abrahmung zu erkennen (Baumhauer) LXX 145; Best. d. darin vorkommenden fest. Stoffe (v. Dems.) LXX 157; Zusammensetzung d. unverfälschten (v. Dems.) LXXXIV,
Milchsäure u. neue Verb. ders. (Würtz u. Friedel) LXXXIV,
Milchzucker s. Zucker.
Mineralanalyse s. Beauvallet, LXXXIV, 256; Czjžek, LXX 364; Deville, LXXXIV, 255; Forbes, LXXXIV, 58; Herma LXXXII, 368 u. 385; LXXXIII, 106; Hunt, LXXXII, 512; I ström, LXXXIV, 480; Kobell, LXXXIII, 110. 193. 454; La LXXXIII, 424; List, LXXXIV, 60; Mène, LXXXII, 515; Me LXXXII, 251; A. Mitscherlich, LXXXIII, 464; Phips LXXXIV, 128; Pisani, LXXXII, 515; Rammelsberg, LXX 504; LXXXIII, 333. 514; Smith, LXXXIV, 59; Whitn LXXXII, 511.
Mineralien, Bildung krystall. (Rose) LXXXII, 364; (Sor LXXXIII, 126; (Debray) LXXXIII, 428; (A. Mitscherli LXXXIII, 471 ff.; (Deville) LXXXIV, 122.
Mineralwasser v. Soden u. Neuenhain (Casselmann) LXXXIII,

Mineralwasser der neuen Natronquelle zu Weilbach in Nassau (Fresenius) LXXXIV, 37—50; der kaukasischen Quellen in verschied. Perioden (Hermann) LXXXIV, 129—140; s. a. Wasser.

Mischungsgewicht s. Atomgewicht.

Mitscherlich, A., Trennung der $\overset{...}{S}$, $\overset{...}{\bar{Al}}$, $\dot{Ca}$, $\dot{Mg}$, des $\dot{K}$, $\dot{Na}$, LXXXIII, 455; Analysen des Alaunsteins, LXXXIII, 464; Thonerde :: Wasser, LXXXIII, 468; ration. Zusammensetzung des Alaunsteins, LXXXIII, 470; Darstellung des künstl. Alaunsteins, LXXXIII, 471; Löwigit, LXXXIII, 474; Bildung d. Alaunsteins u. Löwigits in der Natur, LXXXIII, 478; Alaun, Gewinnung im Grossen u. Literatur dess., LXXXIII, 482; Verh. einiger Verb. des K, Na, Ca, Ba in hoher Temperatur, LXXXIII, 485; Metallbad, LXXXIII, 489.

Molybdän, Bromverb. dess. (Blomstrand) LXXXII, 433—439.

Molybdän-Aluminium (Michel) LXXXII, 237.

Molybdänsäure, Darstellung u. Bestimm. ders. (Wich) LXXXIV, 73.

Monobrombernsteinsäure (Kekulé) LXXXII, 316.

Monobrombuttersäure (Schneider) LXXXIV, 465; (Gorup-Besanez u. Klincksieck) LXXXIV, 474.

Monobromvaleriansäure (Gorup, Klincksieck und Naumann) LXXXIV, 474.

Monosulforetensäure (Fritzsche) LXXXII, 345.

Moorboden, Analyse dess. (Petzholdt) LXXXIII, 1.

Moorland, J., neue Ammonium-Chrom-Verb., LXXXIV, 61.

Moorsel, F. H. van, s. Baumhauer.

Mosling, S., Benzoësäureanhydrid :: HCl u. HS, LXXXIV, 377.

Müller, A., süsse Milchgährung u. Bestimmung des Fettgehalts der Milch ohne Eindampfen, LXXXII, 13; Zusammensetzung der Getreidearten bei verschied. Hektolitergew. LXXXII, 17; Bestimmung des spec. Gew. d. Getreidekörner, LXXXII, 23; zur Kenntniss der sächsischen Getreidearten, LXXXII, 31; Darstellung von Barythydrat mittelst Zinkoxyd, LXXXII, 52; Umsetzung v. Alkalisulfaten mit Erdcarbonaten, LXXXII, 53; Barythydrat zu Aschenanalysen, LXXXII, 54; Bestimmung d. Alkalien in Ackererden, LXXXII, 55; Bestimmung der Phosphorsäure in thonerdehaltigen Lösungen von Ackererden u. Aschen, LXXXII, 55; zur Geschichte der Brunnenwässer grosser Städte, LXXXII, 465; Bemerkungen zu Bessemer's Stahlbereitung, LXXXII, 496; zur Kohlensäurebestimmung, LXXXIII, 384.

Müller, H., s. Warren de la Rue.

Murexid, Darstellung dess. (Braun) LXXXIII, 124.

N.

Nadler, G., Acetoäthylnitrat, LXXXIII, 123.

Naphthalin, Nitroderivate dess. u. daraus erhalt. Farbstoffe (Roussin) LXXXIV, 180; (Jacquemin) LXXXIV, 182; (Persoz u. Martel)

LXXXIV, 182; (Scheurer-Kestner) LXXXIV, 183; (D
LXXXIV, 188.
Naphthylschweflige Säure u. Verb. ders. (Kimberly) LXXXI
Natrium, Atomgew. dess. (Stas) LXXXII, 96; zur Reinig
Metalle (Tissier) LXXXIV, 59.
Natriumamalgam :: Oxaläther (Löwig) LXXXIII, 129; LXX
zum Reinigen des Platins, LXXXIII, 272.
Natriumverb., Flüchtigkeit ders. in hoher Temperatur (Mit
lich) LXXXIII, 485.
Natron, Trennung u. Bestimmung dess. (v. Dems.) LXXXII
harns., in durchsichtigen Kugeln (Baumgarten) LXXXI
mangans., krystall. (Gentele) LXXXII, 58.
Natronalaune, Darstell. ders., (v. Dems.) LXXXII, 56.
Naumann, Anderthalb-Chlorkohlenstoff, LXXXIV, 475; s.
-rup-Besanez.
Neubauer, C., ist Ammoniak normaler Harnbestandtheil, L
117; Verb. des Kreatinins u. Menge dess. im Harn, LXXX
Neukomm, J., Nachweisung der Gallensäuren, LXXXIII, 1
Nickel, Fällung durch Schwefelammonium (Rose) LXXXIV, 31
Gegenwart von Ammon u. dessen Salzen (Fresenius) LXX
:: Ammoniak u. Sauerstoff (Schönbein) LXXXIV, 208; u.
Trennung von einander u. von anderen Basen (Rose) LXX
Nickel-Aluminium (Michel) LXXXII, 238.
Nickelgelb (Salvétat) LXXXIII, 384.
Nicklès, J., Aethylverbindungen der Bromüre von Bi, Sb
LXXXIII, 259.
Nicotin :: Chlorbenzoyl (Will) LXXXIV, 249.
Nièpce de Saint-Victor, Elektricität u. Licht :: wässrig
sung gewisser Subst. LXXXIV, 422.
Niobsäure s. Diansäure.
Nitrate, beste Reagentien auf diese, Bildung ders. aus
(Schönbein) LXXXIV, 193—231; s. Salpetersäure, Verb
Nitrazophenylamin = Nitrophenylendiamin s. d.
Nitrification (Schönbein) LXXXII, 236 u. LXXXIV, 193—2
Nitrite, beste Reagentien auf dies.; Bildung u. Vorkomme
in der Natur (v. Dems) LXXXIV, 193—231.
Nitrobenzin, neue Säure durch Oxydation aus demselben (C
Guignet) LXXXIII, 370.
Nitroderivate des Arbutins (Strecker) LXXXIV, 245; des
(Carlet) LXXXII, 117; der Stärke, Holzfaser, des Gumm
cin u. Mannit (Béchamp) LXXXII, 120.
Nitroform (Schischkoff) LXXXIV, 239.
Nitrojodsäure (Kämmerer) LXXXIII, 65.
Nitrokohlenstoff, vierfach. (Schischkoff) LXXXIV, 239.
Nitronaphthalin u. Nitroxynaphthalinsäure s. Naphthalin.
Nitrophenylenidamin :: salpetriger Säure (Hofmann) LXXXII,

Nitroprussidnatrium als Reagens auf schweflige Säure (Bödecker) LXXXIII, 515.
Nitrosalicylsäure aus Isatin (Hofmann) LXXXII, 383.
Nitrotrotyrosin (Städeler) LXXXIII, 175.
Nöllner, C., krystall. Verb. von Zinn u. Eisen, LXXXII, 250; Blutlaugensalzfabrikation, LXXXII, 253.
Nossian, W., hygroskop. Verh. der Stärkearten, LXXXI, 41.

O.

Oel, ätherisches, von *Ledum palustre* (Fröhde) LXXXII, 181; von *Melaleuca Leucadendron* (Schmidt) LXXXII, 189; von *Pinus Pumilio Haenke* (Mikolasch) LXXXIII, 448.
Oelbildendes Gas, Umwandlung in zusammengesetzte organ. Säuren (Würtz) LXXXIV, 456; s. a. Leuchtgas.
Oelsäure, Oxydationsprod. ders. (Arppe) LXXXII, 441.
Oenanthsäure des Weinfuselöls = Caprinsäure + Caprylsäure; Aethyläther dess. (Fischer) LXXXIV, 460.
Oenanthylalkohol aus Ricinusöl u. Kali (Petersen) LXXXIV, 118.
Oïdium der Trauben (Leuchs) LXXXII, 457.
Opal s. Kieselsäure.
Opiumalkaloid, neues (Wittstein) LXXXII, 462.
Oppenheim, A., Brodbereitg. nach Dauglish's Methode, LXXXII, 488.
Orseille, Bereitung ders. (Claubry) LXXXIV, 123.
Osmium s. Platinmetalle.
Owen, E., s. Church.
Oxäthyl-Basen (Hofmann) LXXXII 111.
Oxaläther :: Alkalien (Berthelot u. Fleurieu) LXXXIII, 258; :: Natriumamalgam (Löwig) LXXXIII, 129; LXXXIV, 1; Bildung des Ameisenäthers bei Darstellung dess. (v. Dems.) LXXXIV, 13.
Oxalursäure, einige Salze ders. (Waage) LXXXIV, 379.
Oxybutylsäure (Friedel u. Machuca) LXXXIV, 187.
Oxydationsagentien, acidipathische (Lenssen) LXXXII, 293—313.
Oxydationserscheinungen s. Sauerstoff.
Oxynaphthylamin (Dusart) LXXXIV, 188.
Oxypyrolsäure (Arppe) LXXXII, 443.
Ozon s. Sauerstoff.

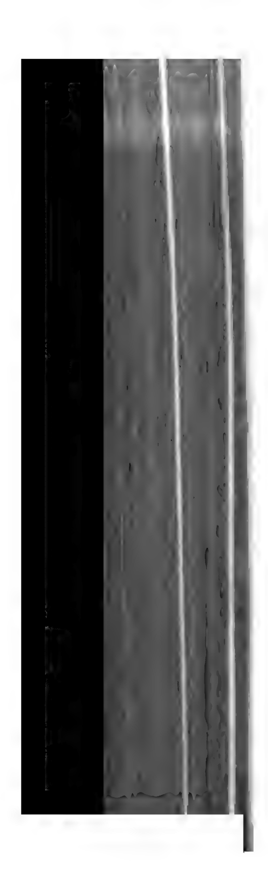
P.

Palladiumoxydverbindungen (Lang) LXXXIII, 421.
Palladium s. a. Platinmetalle.
Pannetier's Grün (Salvétat) LXXXIII, 383.



und Gährung hervorrufen. Buttersäure-Fer
Natur der Gährungen, LXXXIV, 120.
Payr, v., s. Rochleder.
Pektolith (Whitney) LXXXII, 511.
Perkin, W. H., u. Duppa, Weinsäure ::
LXXXII, 251; Bibrombernsteinsäure u. künstl
313.
Personne, J., Darstellung des Jod- u. Bron
amorphem Phosphor, LXXXIII, 379.
Persoz, de Luynes u. Salvétat, blauer
LXXXIII, 377.
Persoz und Martel, violette Farbstoffe
LXXXIV, 182.
Perspirationsapparat (Pettenkofer) LXXXII,
Petersen, T., reiche Quelle für Paraffin, LX
alkohol, LXXXIV, 118.
Pettenkofer, Bestimmung der freien Kohlen
LXXXII, 32; Respirations- u. Perspirations
LXXXII, 40.
Petzholdt, A., Torflager von Awandus in Eh
Pflanzenaschenanalyse s. Aschenanalyse.
Pflanzenbasen s. Alkaloide, Basen oder Chinin,
Phenamein, Farbstoff aus dems. (Scheurer-
226.
Phenyl :: Chlor (Church) LXXXII, 128.
Phenylamin s. Anilin.
Phenylhydrat, Gewinnung aus Kreasot (Gladsto
514.
Phenyloxyd, lasyls. (Kolbe u. Lautemann) L

dess., LXXXII, 247; organ. Materie in einem devonischen Mineral, LXXXIV, 128.
Phosphat, saures, aus Knochen, Anal. dess. (Weber) LXXXIV, 21.
Phosphate, Bildung krystall. (Debray) LXXXIII, 428; Fleitmann-Henneberg's (Uelsmann) LXXXIV, 125.
Phosphor, amorpher, zur Darstellung des Jod- u. Bromwasserstoffäthers (Personne) LXXXIII, 379.
Phosphorbasen, neue (Hofmann) LXXXII, 110.
Phosphorisches Leuchten des Fleisches (Hankel) LXXXIII, 153.
Phosphorsäure, Bestimmung ders. in thonerdehaltigen Lösungen von Ackererden u. Aschen (Müller) LXXXII, 55.
Phosphorsuperchlorid :: Weinsäure (Perkin u. Duppa) LXXXII, 251.
Phosphorwasserstoff, Bereitung d. entzündl. (Landolt) LXXXIII, 374.
Photometrische Bestimmungen, Vergleichung mit den Angaben des Gasprüfers (Erdmann) LXXXIII, 342.
Phylloretin = Retèn (Fritzsche) LXXXII, 326.
Pikrinsäure, Metallsalze ders. :: Ammoniaksalzen (Lea) LXXXIV, 451.
Pilz, Fr., Chloracetyl :: Weinsäure, LXXXIV, 231; s. a. Rochleder.
Pimelinsäure, (Arppe) LXXXII, 440.
Pinus Pumilio Haenke, Oel ders. (Mikolasch) LXXXIII, 448.
Pisani, F., Glossecolit Shepard's, LXXXII, 515; Reactionen der Salze des Fe_2O_3, Ur_2O_3 u. der Al_2O_3, Trennung des Fe von Ur, LXXXIII, 267.
Platin, Reinigung dess. LXXXIII, 272; Trennung von Sn u. Sb und Reduction des Eisenchlorids durch dass. (Béchamp u. Saintpierre) LXXXIV, 382.
Platinmetalle, über dies. (Gibbs) LXXXIV, 65.
Platinmohr :: Mannit (Gorup-Besanez) LXXXIV, 462.
Platinoxydulverbindungen, neue (Lang) LXXXIII, 415.
Playfair, L., Wassergehalt und specif. Gewicht der Schwefelsäure, LXXXIII, 127; Schwefelkohlenstoff Baudrimont's, LXXXIV, 62.
Pohl, J. J., Schwefelwasserstoff-Apparat, LXXXII, 124; Darstellung von Caramel u. Assamar, LXXXII, 148; Analyse eines dem Anlaufen unterworfenen Flintglases, LXXXII, 151; zur Kenntniss der Löslichkeitsverh. chem. Verbindungen, LXXXII, 152; Temperaturerniedrigung beim Lösen einiger chem. Verb. LXXXII, 155; kohlensaures Kali :: HO, LXXXII, 156; sogen. weisses Schiesspulver, LXXXII, 160—170; Stärkearten :: Wasser, Alkohol, Jodlösung, LXXXIII, 35; Verfälschung des Glycerins mit Zuckerlösungen u. deren Ermittelung mittelst des polarisirten Lichts, LXXXIV, 169.
Polarisation des mit Zucker verfälschten Glycerins (Pohl) LXXXIV, 169; s. a Rotationsvermögen.
Polyäthylenalkohole, Oxydationsprod. ders. (Würtz) LXXXIV, 456.
Polyglycerinalkohole u. -anhydride (Lourenço) LXXXIII, 245; einige Aether der ersteren (Reboul u. Lourenço) LXXXIII, 250.
Porcellan, zur Fabrikation des ächten (Czjžek) LXXXIII, 363.



Pyrosmalith (Lang) LXXXIII, 424.
Pyrrol (Schwanert) LXXXIII, 441.

Q.

Quarz s. Kieselsäure.
Quecksilber, Trennung u. Bestimmung dess. (l Legirungen dess. spec. Gew. (Matthiessen)
Quecksilberoxyd, oxals., explodirt (Hart) LXXX
Quecksilberoxydul-Ammoniak, salpeters., Krystallfo berg) LXXXIV, 64.
Quellwasser s. Wasser.

R.

Rammelsberg, aus Kieselsäure bestehende Mi LXXXII, 504; Zusammensetzung des Staurol Theïngehalt des Paraguay-Thees, LXXXIII, 3 bits, LXXXIII, 514; Krystallform des salpe dul-Ammoniaks, LXXXIV, 64.
Raps s. Getreidearten.
Reboul und Lourenço, Aethyläther der LXXXIII, 250; Aether des Glycerins, LXXXI
Reich, F., Salpeterprobe, Einsenoxyd-Zinkoxyd des Fe_2O_3 durch AmS bei Gegenwart von As
Reimann, A., Titrirung des Jods und Bro LXXXII. 255.

Rochleder, Fr., *Aloë succotrina*, LXXXIV, 434; Saponin, LXXXIV, 436; Chrysophansäure aus Rhabarber, LXXXIV, 436; Gerbstoff der Epacrisblätter, LXXXIV, 441.
Roggen s. Getreidearten.
Roheisen s. Eisen.
Roh- u. Rohrzucker s. Zucker.
Rommier, grüner Farbstoff französ. Kreuzdornarten verglichen mit dem chines., LXXXIV, 432.
Rosalin s. Anilinfarbstoffe.
Rose, H., heteromorphe Zustände der kohlens. Kalkerde, LXXXII, 351—365; unterniobs. Salze, LXXXII, 365; Bestimmung einiger Metalle in der Form von Sulfureten, LXXXIV, 22; Trennungsmethoden quant. Art, LXXXIV, 26.
Rossi, A., drei neue Alkaloide aus Cuminalkohol, LXXXIII, 235; höhere mit Cuminsäure homologe Säure, LXXXIII, 238.
Rosskastanienblätter, gelber Farbstoff ders. (Leuchs) LXXXII, 456.
Rost, Bildung dess. (Kuhlmann) LXXXIV, 126; (Le Voir) LXXXIV, 326.
Rotationsvermögen verschiedener Körper (Béchamp) LXXXII, 120; s. a. Polarisation.
Roussin, Binitronaphthalin u. künstl. Alizarin, LXXXIV, 180.
Rüdorff, Gefrieren des Wassers aus Salzlösungen, LXXXIV, 50.
Ruolz, de, u. de Fontenay, chem. Natur des Stahls, LXXXIV, 88.
Ruthenium s. Platinmetalle.

S.

Saccharolyte s. Glukoside.
Sachs, J., Bemerkungen zu Knop's Abhandlung über die bei Vegetationsversuchen etc., LXXXII, 373.
Sägespähne, Einfluss auf Weingährung (Leuchs) LXXXII, 454.
Saintpierre, C., s. Béchamp.
Salicylsäure, Basicität ders. u. Salylsäure (Kolbe u. Lautemann) LXXXII, 200.
Salm-Horstmar, Fürst zu, Nothwendigkeit des Lithions u. Fluorkaliums zur Fruchtbildung der Gerste, LXXXIV, 140.
Salpeter, Bildung dess. (Schönbein) LXXXIV, 193—231; Prüfung dess (Reich) LXXIII, 262.
Salpetergehalt des Brunnenwassers im Winter u. im Sommer (Müller) LXXXII, 472; Bestimmung dess. in Trinkwässern (Baumhauer u. Moorsel) LXXXII, 481.
Salpetersäure :: Arbutin (Strecker) LXXXIV, 245: :: Dulcin (Carlet) LXXXII, 117; :: Stärke etc. (Béchamp) LXXXII, 120; Verb. ders. mit Eisenoxyd (Scheurer-Kestner) LXXXIII, 209 u. 266; — krystall. (Wildenstein) LXXXIV, 243; wasserfreie (Weltzien

LXXXII, 372; u. deren Verb.
bein) LXXXIV, 194; s. a. N
Salpetrige Säure, Verb. ders.
415; u. ihre Verb., beste
LXXXIV, 194; s. a. Stickst
Salvétat, grüne u. viol. mine
Persoz.
Samarskit s. Diansäure.
Saponin :: Salzsäure (Payr) L
Sauerstoff, positiv-activer, freier
—— Vork. dess. im Wölsendo
:: Ammoniak unter dem Ber
LXXXII, 231; zur nähern K
(v. Dems.) LXXXIV, 385;
Dems.) LXXXIV, 193—231;
Ni (v. Dems.) LXXXIV, 208;
Körper durch Eisen- u. Man
(Le Voir) LXXXIV, 326; Bi
u. aus Stickstoff durch Elekt
Modificat. dess. :: Nitriten (
aldehyd (v. Dems.) LXXXIV,
Wasser (Müller) LXXXII,
Sawitsch, V., Umbildung d
LXXXIII, 240; Umwandlung
243.
Schad, Bromäthylen :: Brucin
Schäfer, E., Arsenikesser in
Scheererit (Fritzsche) LXXX
Scheibler, C., wolframs. Sa
u. Atomgew. des Wolframs,
Scheurer-Kestner, Bestim
Kali, LXXXIII, 184; Farbsto
226; Verb. der Salpetersäure
Verseifung der Fette durch
Kalkgehalt verschiedener We
Derivaten des Naphthalins, I
Schiesspulver, sogen. weisses, z
LXXXII, 160—170.
Schiff, H., Reactionen auf Ch
des Stickoxyduls, LXXXIV,
Schischkoff, L., vierf. nitrir
LXXXIV, 239; zweif. nitrirt
Schlagdenhauffen, Jodme
LXXXIII, 381.
Schleimsäure, Zersetzungsprod.
Schmidt, M., Constitution d
Schneider, R., Brom :: But

Schneider, Th., Analyse des Anilinroth, LXXXIII, 367.
Schönbein, C. F., Sauerstoff :: Ammoniak unter dem Berührungseinflusse der Oxyde, LXXXII, 231; Antozon oder positiv-activer Sauerstoff, LXXXIII, 86; — — Vorkommen dess. im Wölsendorfer Flusspath, LXXXIII, 95; Nitrification, LXXXIV, 194—231; beste Reagentien auf NO_3, NO_5 u. ihre Verb., LXXXIV, 194; Nitrate :: drei Modificationen des Sauerstoffs, LXXXIV, 196; Umwandlung alkalischer Nitrite in Nitrate, LXXXIV, 202; Sauerstoff :: Ammoniak bei Gegenwart von Cu u. Ni, LXXXIV, 208; Bildung von salpetrigs. Ammon in Luft u. Wasser, LXXXIV, 215; Bildung von NO_5 u. Nitraten aus O u. N durch Elektricität, LXXXIV, 221; Vorkommen von Nitriten in der Natur, LXXXIV, 227; Beiträge zur nähern Kenntniss des Sauerstoffs u. der einfachen Salzbildner, LXXXIV, 385; durch Haarröhrchenanziehung des Papiers hervorgebrachte Trennungswirkungen, LXXXIV, 410.
Schützenberger, P., Zersetzungsprod. der Jodbenzoësäure durch Hitze, LXXXIV, 184; u. **Paraf**, gelb. Farbst. d. Wau, LXXXIII, 368.
Schultze, M., chem. Untersuchung der elekt. Organe von Torpedo u. des Schwanzorgans von Raja, LXXXII, 1; künstl. Umwandlung chrondrogenen Knorpels in collagenen, LXXXIII, 162.
Schulze, F., Darstellung von reinem Aetzkali, LXXXIII, 516.
Schwanert, H., Zersetzungsprod. der Schleimsäure, LXXXIII, 437.
Schwefel, Atomgew. dess. (**Stas**) LXXXII, 96; Verb. mit Jod (**Lamers**) LXXXIV, 349; :: Weingährung (**Leuchs**) LXXXII, 457.
Schwefelammonium, Fällung von Ni, Co, Zn, Mn, Fe, Ur durch dass. bei Gegenwart von Ammon u. dessen Salzen (**Fresenius**) LXXXII, 257—275; s. a. **Rose**, LXXXIV, 22.
Schwefelkohlenstoff im Steinkohlenleuchtgas (**Hofmann**) LXXXII, 254; Prüfung auf dens. im Leuchtgas (**Herzog**) LXXXII, 515; :: Amylamin (**Hofmann**) LXXXII, 248; **Baudrimont's** (**Playfair**) LXXXIV, 62.
Schwefelmetalle, quant. Bestimmung einiger (**Fresenius**) LXXXII, 257; (**Rose**) LXXXIV, 22; des Zn (**Eliot** u. **Storer**) LXXXII, 246.
Schwefelsäure, Trennung und Bestimmung ders. (**Mitscherlich**) LXXXIII, 455; Wassergeh. u. specif. Gewicht ders. (**Playfair**) LXXXIII, 127; Verb. ders. mit Stickstoffsauerstoffverb. (**Weltzien**) LXXXII, 370.
Schwefelwasserstoff :: Benzoësäureanhydrid (**Mosling**) LXXXIV, 377.
Schwefelwasserstoffapparat (**Pohl**) LXXXII, 124.
Schweflige Säure, Theorie des Bleichens mit ders. u. deren mechan. Wirkungen (**Heldt**) LXXXIII, 20; neues Reagens auf dies. (**Bödecker**) LXXXIII, 515; Verb. ders. mit Platinoxydul (**Lang**) LXXXIII, 415.
Schweiss der Wolle, Bestandth. dess. (**Chevreul**) LXXXIV, 453.
Selen, einige Verb. dess. (**Uelsmann**) LXXXII, 508.
Selensäure, einige Salze ders. (**Wohlwill**) LXXXII, 97.

Siebert, Chinasäure im Heidelbeerkraut, LXXXII, 246.
Silber, maassanalyt. Bestimmung dess. (Field) LXXXII
girungen dess., spec. Gew. (Matthiessen) LXXXIV,
seiner Verb., Atomgew. ders. (Stas) LXXXII, 65—97
Silbermünzen, Bleigehalt einiger (Eliot u. Storer) LX
(Werther) LXXXIII, 269.
Smith, J. L., metaphosphors. Chinin, LXXXIII, 127; d
teoreisen, LXXXIV, 59.
Solanin u. Solanidin (Zwenger u. Kind) LXXXIV, 46!
LXXXIV, 469.
Sorby H. C., künstl. Pseudomorphosen, LXXXIII, 126
Souchay, A., Anal. eines altrömischen Metallspiegels, I
Specifisches Gewicht der Getreidekörner, Bestimmung de
LXXXII, 23; von Metallen u. ihren Legirungen (Ma
LXXXIV, 71; der reinen u. verfälschten Milch, Besti
(Baumhauer) LXXXIV, 145.
Spiegel von Metall s. Metallspiegel.
Städeler, G., leichte Darstellung des Xanthins u. verwa
LXXXIII, 121; Darst. u. Eigensch. des Tyrosins, LX
Städeler u. Wächter, Thianisoinsäure, LXXXIII, 18
Stärke, Derivate ders (Béchamp) LXXXII, 120; :: J
bein) LXXXIV, 402.
Stärkearten :: Wasser, Alkohol, Jodlösung (Pohl) LXX
groskop. Verh. ders. (Nossian) LXXXIII, 41; Kl
ders. (Lippmann) LXXXIII, 51; s. a. Jodstärke.
Stahl, Bildung dess. (Fremy) LXXXIII, 367; chem.
LXXXIV, 82—101; Bereitung nach Bessemer (Mülle
496.
Stas, J. S., gegenseitige Beziehungen der Atomgewich
65—97.
Staurolith, Zusammensetzung dess. (Rammelsberg) L
Steingut, Analyse dess. (Czjžek) LXXXIII, 365.
Steinkohle s. Kohlen.
Steinkohlenleuchtgas s. Leuchtgas.
Steinöl, Kohlenwasserstoffe dess. (Uelsmann) LXXXII,
Steinsalz, merkwürdige Krystalle von dems. (v. Kobell
420; s. a. Chlornatrium.
Stern, Fr., s. Gorup, LXXXIV, 250.
Stibmethyl u. seine Verb. (Landolt) LXXXIII, 328—339
Stickoxyd :: Brom (v. Dems.) LXXXIII, 221.
Stickstoff, Atomgew. dess. (Stas) LXXXII, 96; Bestim
(Walker) LXXXIII, 373; im Stahl s. Stahl; Verb. dess
stoff :: Schwefelsäure (Weltzien) LXXXII, 370; u.
Verhältniss ders. im Wasser (Müller) LXXXII, 473.
Stickstoffhaltige Basen, neue (Hofmann) LXXXII, 110.
Stickstoffhaltige Verbindungen, Constitution ders. (Gentele
101; s. a. Nitrate, Nitrite etc.

Stickstoffoxydul, Darstellung dess. (Schiff) LXXXIV, 64.
Stilbit, Anal. dess. (Rammelsberg) LXXXIII, 514.
Stöckhardt, A., s. Sachs.
Storer, F. H., Kupfer-Zink-Legirungen, LXXXII, 239; s. a. Eliot.
Strecker, A., Zersetzungsprod. des Arbutins, LXXXIV, 245.
Stromeyer, mittelbare Titrirung des Zinns, LXXXIII, 447.
Strontian, Trennung von Kalk (Rose) LXXXIV, 29.
Sukoceryl, neues Alkoholradical (Warren de la Rue u. Müller) LXXXIII, 515.
Sulfate s. Schwefelsäure, Salze ders.
Sulphophenylchlorid = Benzylsulfonchlorid (Vogt) LXXXIV, 446; (Kalle) LXXXIV, 449.
Sulfurete, Bestimmung einiger Metalle in der Form von (Fresenius) LXXXII, 257; (Rose) LXXXIV, 22.
Syntonin in den elektr. Organen von Torpedo u. Raja (Schultze) LXXXII, 12.

T.

Talkerde s. Magnesia.
Tantalsäure s. Diansäure.
Temperaturerniedrigung beim Lösen einiger chem. Verbind. (Pohl) LXXXII, 155.
Temple, Binitrotoluylsäure, LXXXII, 317.
Teträthylbenzidin (Hofmann) LXXXII, 445.
Tetramylen (Bauer) LXXXIV, 263.
Texalith oder monoklinoëdr. Magnesiahydrat (Hermann) LXXXII, 368.
Theïngehalt des Paraguay-Thees (Rammelsberg) LXXXIII, 372.
Thianisoinsäure (Städeler u. Wächter) LXXXIII, 185.
Thone, französ., Vanadingehalt ders. (Deville) LXXXIV, 255; (Beauvallet) LXXXIV, 256; feuerfeste, prakt. Verfahren zur Bestimmung der Güte ders. (Bischof) LXXXIV, 354—368.
Thonerde, Einfluss auf Gährung (Leuchs) LXXXII, 459; Trennung u. Bestimmung ders. (Mitscherlich) LXXXIII, 455; u. Eisenoxyd, Trennung von Ċa, Ṁg u. Ṁn (Rose) LXXXIV, 27; zur chem. Technologie ders. (Czjžek) LXXIII, 363; Reaction der Salze ders. (Pisani) LXXXIII, 267; kohlens. (Barrat) LXXXII, 61.
Thonerdehydrate, Bildung und Eigenschaft ders. (Mitscherlich) LXXXIII, 468.
Thymotinsäure (Kolbe u. Lautemann) LXXXII, 200.
Tissier, Ch., Reinigung der Metalle, besonders des Kupfers durch Natrium, LXXXIV, 59.
Titan-Aluminium (Michel) LXXXII, 238.
Titaneisen, reichl. Vork. dess. am Lorenzstrom (Hunt) LXXXII, 512.



aus Desoxalsäure (Löwig) LXXXIV, 3.
Traubenzucker s. Zucker.
Triäthylenalkohol, Oxydationsprod. dess. (Wür
Triäthylphosphin :: Jodoform (Hofmann) LXX
Triamylen (Bauer) LXXXIV, 262.
Trianilin, einfach-nitrirtes, s. Anilinroth.
Trinitroacetonitryl, Derivate dess. (Schischkof
Trinitrophenylsäure aus Isatin (Hofmann) LX
Trinkwasser s. Wasser.
Türkisblau für Porcellan (Gentele) LXXXII,
Tuson, R. V., neue Krystallform des Chlorna
Tyrosin, Darstellung u. Eigensch. (Städeler)

U.

Ubaldini, Jodkalium :: verschied. Reagentier
Uebermangansäure, acidipat. Oxydationsagens 293; s. a. Kali, übermangans.
Uelsmann, H., Kohlenwasserstoffe des Steinöl verbindungen, LXXXII, 508; Fleitmann-phate, LXXXIV, 125.
Ultramarin, Zusammensetzung dess. (Böckma
Umbelliferon (Zwenger) LXXXII, 199.
Unterchlorsäure auf jodometr. Wege zu analys.
Unterniobsäure, Salze ders. (Rose) LXXXII, 3
Untersalpetersäure :: Kupfer- u. Eisenoxydul 50; s. a. Stickstoff, Verb. dess. mit Sauersto

V.

Valeriansäure :: Brom (Gorup, Klincksieck und Naumann) LXXXIV, 474.
Vanadin in französ. Eisenerzen u. Thon (Deville) LXXXIV, 255; (Beauvallet) LXXXIV, 256.
Vanadinsäure, Erkennung durch Wasserstoffsuperoxyd (Werther) LXXXIII, 195.
Vegetationsversuche über die dabei bisher befolgten Untersuchungsmethoden (Sachs) LXXXII, 373.
Verseifung d. Fette durch wasserfreie Carbonate (Scheurer-Kestner) LXXXIII, 270.
Vierfach-Chlorjod (Kämmerer) LXXXIII, 83.
Vierfach-Nitrokohlenstoff, nitrirtes Formen (Schischkoff) LXXXIV, 239.
Vinyl-Basen (Hofmann) LXXXII, 111.
Vogt, C., Benzylmercaptan u. Zweifach-Schwefelbenzyl, LXXXIV, 446.
Voir s. Le Voir.
Voluminometrische Best. s. Maassanalyt. Best.

W.

Waage, P., einige oxalursaure Salze, LXXXIV, 379; Salze der Leucinsäure, LXXXIV, 476.
Wächter s. Städeler.
Walker, J., Bestimmung des Stickstoffs, LXXXIII, 373.
Warren de la Rue u. H. Müller, neuer Alkohol aus dem Harz von *Ficus rubiginosa*, LXXXIII, 515.
Warrington, Reinigung von Sn- u. Sb-haltigem Gold, LXXXII, 60.
Wasser (Brunnenwasser) :: Cochenilletinctur (Luckow) LXXXIV, 427; — — grosser Städte, zur Geschichte ders. (Müller) LXXXII, 465; — — Analyse ders. (Luckow) LXXXIV, 430; (Trinkwasser) von Amsterdam (Baumhauer u. Moorsel) LXXXII, 475; Bestimmung dess. in reiner u. verfälschter Milch (Baumhauer) LXXXIV, 145—169; Bestimmung der freien Kohlensäure in dems. (Pettenkofer) LXXXII, 32; Bestimmung des ausgeathmeten (von Dems.) LXXXII, 40; Gefrieren dess. aus Salzlösungen (Rüdorff) LXXXIV, 50; destill., Ammoniakgehalt dess. (Le Voir) LXXXIV, 328; :: Stärkearten (Pohl) LXXXIII, 35; (Nossian) LXXXIII, 41; (Lippmann) LXXXIII, 51; s. a. Mineralwasser.
Wasserglas s. Kieselerde.
Wasserstoff, Einführung dess. in organ. Verb. (Zinin) LXXXIV, 15.
Wasserstoffsuperoxyd, Reagens auf Vanadinsäure (Werther) LXXXIII, 195; u. Baryumsuperoxyd :: Jod u. Jodkalium (Schönbein) LXXXIV, 396.

Wau, Farbstoff dess. (Schützenberger u. Paraf) LXXXIII,
Weber, Reinh., Analyse des sauren Kalkphosphats, LXXXIV,
Wein :: Elektricität (Niepce) LXXXIV, 423.
Weinfuselöl, Bestandth. dess. (Fischer) LXXXIV, 460.
Weingährung, Einfluss der verschiedensten Substanzen auf die (Leuchs) LXXXII, 453—459; s. a. Gährung.
Weingeist s. Alkohol.
Weinsäure, Verb. mit Glycerin (Desplats) LXXXIV, 372; kü aus Bibrombernsteinsäure (Perkin und Duppa) LXXXII, (Kekulé) LXXXII, 315; :: Chloracetyl (Pilz) LXXXIV, 23 Phosphorsuperchlorid (Perkin u. Duppa) LXXXII, 251.
Weinstein, Kalkgehalt d. rohen (Scheurer-Kestner) LXXXIII,
Weizen s. Getreidearten.
Weltzien, E., Stickstoffsauerstoffverbindungen u. diese :: Sc felsäure, LXXXII, 370.
Werther, G., nachtheil. Wirkung der Arsensäure bei Reins Arsenikprobe, LXXXII, 286; Erkennung der Vanadinsäure d Wasserstoffsuperoxyd, LXXXIII, 195; Bleigehalt einer Silberm LXXXIII, 269.
Whitney, J. D., Pektolith, LXXXII, 511.
Wich, A. v., Darstell. u. Bestimm. d. Molybdänsäure, LXXXIV
Wildenstein, R., kryst. salpeters. Eisenoxyd, LXXXIV, 243.
Will, H., Nicotin :: Chlorbenzoyl, LXXXIV, 249.
Williams, Gr., Kalium aus KO, HO durch Natrium, LXXXIII, Isopren u. Kautschin, LXXXIII, 188 u. 500; Farbstoffe aus Chi LXXXIII, 189; Aceton bei d. Anilinbereitung, LXXXIII, 190; racymol, LXXXIII, 507.
Wismuth, Legirungen mit Zink (Matthiessen u. Bose) LXXXIV, u. Legirungen dess., spec. Gew. (Matthiessen) LXXXIV, 7
Wismuthbromür, Aether dess. (Nicklès) LXXXIII, 259.
Wismuthoxyd, Trennung u. Bestimmung dess. (Rose) LXXXIV,
Wittstein, G. C., neues Opiumalkaloid, LXXXII, 462.
Wohlwill, E., einige Salze d. Selensäure, LXXXII, 97.
Wolfram, Atomgew. dess. (Scheibler) LXXXIII, 324.
Wolfram-Aluminium (Michel) LXXXII, 237.
Wolframchloride u. -bromide (Blomstrand) LXXXII, 408—43
Wolframsäure, Modificationen u. Salze ders. (Scheibler) LXX 273.
Wolframoxydverbindungen (v. Dems.) LXXXIII, 320.
Wollschweiss, Bestandtheile dess. (Chevreul) LXXXIV, 453.
Würtz, A., Umwandlung d. ölbildenden Gases in zusammenges organ. Säuren, LXXXIV, 456.
Würtz u. Friedel, Milchsäure u. ihr Radical $C_6H_4O_2$, LXXXIV

X.

Xanthin u. verwandte Stoffe, leichte Darstellung ders. (Städeler) LXXXIII, 121.
Xyenylchlorid (Church) LXXXII, 128.

Z.

Zinin, N., Benzil, LXXXII, 446; Einführung von Wasserstoff in organ. Verb., LXXXIV, 15.
Zink, Fällung dess. mit HS (Eliot u. Storer) LXXXII, 246; Fällung durch Schwefelammon bei Gegenw. v. Ammon u. seinen Salzen (Fresenius) LXXXII, 263; Bestimmung als Schwefel-Zink (Rose) LXXXIV, 24; Beimengung des käufl. u. in Säuren unlösl. Rückst. dess. (Eliot u. Storer) LXXXII, 242; Legirungen mit Blei u. Wismuth (Matthiessen u. Bose) LXXXIV, 319 u. 323; Legirungen mit Kupfer (Storer) LXXXII, 239; Arsen u. Antimon, Dimorphie ders. (Cooke) LXXXIV, 479.
Zinkchlorür s. Chlorzink.
Zinkoxyd zur Darstellung von Barythydrat (Müller) LXXXII, 52; Verb. dess. mit Eisenoxyd (Reich) LXXXIII, 265; -Kobaltoxydul, phosphors. (Gentele) LXXXII, 58.
Zinn, Legirungen mit Gold (Matthiessen u. Bose) LXXXIV, 319; u. Legirungen dess., spec. Gew. (Matthiessen) LXXXIV, 71; Legirung mit Kupfer, altröm. Bronze, Bleigehalt ders. (Souchay) LXXXII, 275; Titrirung dess. (Stromeyer) LXXXIII, 447; u. Antimon, Abscheidung aus unreinem Gold (Warrington) LXXXII, 60; Trennung v. Au u. Pt (Béchamp u. Saintpierre) LXXXIV, 382; u. Eisen, krystall. Verb. ders. (Nöllner) LXXXII, 250.
Zinnchlorid als Lösungsmittel (Gerardin) LXXXII, 383.
Zirkonfluorür u. Verb. dess. (Marignac) LXXXIII, 201.
Zucker, Umbildung des Knorpels in dens. (Boedeker u. Fischer) LXXXIV, 18; zur Verfälschung des Glycerins, Ermittelung dess. durch polarisirtes Licht (Pohl) LXXXIV, 169; (Milchzucker), Menge dess. in normaler Milch (Baumhauer) LXXXIV, 166; aus Mannit (Gorup) LXXXIV, 462; aus Solanin (Gmelin) LXXXIV, 469; (Zwenger u. Kind) LXXXIV, 469; s. a. Gährung.
Zuckerlösungen :: Elektricität u. Licht (Nièpce) LXXXIV, 423.
Zweifach-nitrirtes Acetonitryl (Schischkoff) LXXXIV, 241.
Zweifach-Schwefelbenzyl u. Benzylmercaptan (Vogt) LXXXIV, 446.
Zwenger, C., Chelidoninsäure, LXXXII, 63; Daphnin u. Umbelliferon, LXXXII, 196.
Zwenger, C., u. Kind, Spaltbarkeit des Solanins, LXXXIV, 469.

Berichtigungen.

Bd. LXXXII. S. 295 Z. 5 v. u. statt abgekochtes l. ausge
„ 304 „ 2 v. u. „ ist frei l. ist niemal
„ 305 „ 3 v. o. „ normale l. anormal
„ 311 „ 22 v. u. (Anmerk.) statt: dies Verha
Verhalten.

In A. Mitscherlich's Fortsetzung der Beiträge zur a Chemie etc. d. J. Bd. LXXXIII. Seite 455 sind folgende B gen zu machen:

S. 462 Z. 13 statt 230 lies 200.
„ 464 „ 20 „ 28,10 lies 26,62.
„ — „ 23 „ 29,53 „ 39,26.
„ — „ 30 „ 39,15 „ 39,01.
„ — „ 35 „ 87,43 „ 87,29.
„ — „ 36 „ 12,57 „ 12,71.
„ 468 „ 14 ist „die" zu streichen und statt gefällte gefällte.
„ 475 unter Löwigit nach der Formel berechnet:
statt 9,63 lies 9,80
„ 36,01 „ 35,95
„ 37,86 „ 37,78
„ 16,50 „ 16,47
„ — Z. 13 statt 0,26 lies 0,25
„ 475 „ 1 v. u. statt Salzsäure lies Schwefelsäure.
„ 479 „ 1 nach bilden, ist einzuschalten: „wenn sc Thonerde und Löwigit,
„ — „ 16 statt Voltai lies Voltait.
„ — „ 18 ist „zweierlei" zu streichen.
„ 487 „ 4 statt Montiene lies Montione.
„ 490 „ 1 v. u. statt p lies q.
„ — „ 8 v. u. statt Gas lies Glas.

Druck von C. W. Vollrath in Leipzig.

